Inhalt von Band 179.

Heft 1.

Ausgegeben im Mai 1937. Seite

Heft 2.

Ausgegeben im Mai 1937.

Bücherschau.

Glimmlichtelektrolyse. VI[1]).

Das Verhalten der Chlorsäure, Perchlorsäure und deren Alkalisalze.

Von

Alfons Klemenc und Robert Eder.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 2. 37.)

1. Chlorsäure, Perchlorsäure und ihre Alkalisalze werden bei der Glimmlichtelektrolyse (G.E.) sowohl an der Anode (Kathodenfall) als auch an der Kathode (Anodenfall) reduziert.

2. Die Reduktion der Chlorsäure im Kathodenfall zeigt die bisher beobachtete stärkste Überschreitung des Faraday-Äquivalentes, die bei einer 2·5 mol. Säure den 40fachen Betrag erreicht.

3. Die Reduktion der Chlorsäure entspricht einem Zerfall derselben in Chlorwasserstoff und freien Sauerstoff, welcher unter dem Einfluß von energiereichen Wassermolekeln erfolgt.

4. Ein nach dieser Vorstellung entwickelter Reaktionsmechanismus ergibt einen Ausdruck, welcher der experimentellen Beobachtung über die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Konzentration entspricht.

5. Die in Nebenreaktion sich bildende Knallgasmenge ist um so größer, je geringer das Ausmaß der gleichzeitig im Elektrolyten vor sich gehenden Reaktion ist.

6. Durch den Vergleich des Verhaltens der genannten Elektrolyte bei der G.E. und bei der gewöhnlichen Elektrolyse (Wandelektrolyse) läßt sich in dem behandelten System erkennen, daß der polare Wasserstoff zur Reduktion kaum etwas beiträgt. Ebensowenig vermag polar entwickelter Sauerstoff zu oxydieren.

7. Das Verhältnis der Stromausbeute im Kathodenfall zu der im Anodenfall ist gleich groß, wie bei der Schwefelsäure als Elektrolyt gefunden worden ist.

In der Mitteilung V wurde das Verhalten der Schwefelsäure als Elektrolyt beschrieben. Die besonders hervortretende Reaktion, welche die G.E. an diesem Elektrolyten zu beobachten gestattet, ist die Oxydation der Schwefelsäure. Die dabei auftretenden Produkte sind Peroxyschwefelsäure ($H_2S_2O_8$), Sulfomonoperoxyschwefelsäure (H_2SO_5) und Hydroperoxyd. Wie schon in früheren Arbeiten gezeigt worden

[1]) I.: Z. Elektrochem. **20** (1914) 485. II.: Z. physik. Chem. **130** (1927) 378. III.: Z. physik. Chem. (A) **154** (1931) 385. Z. Elektrochem. **37** (1931) 742. IV.: Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 343. V.: Z. physik. Chem. (B) **27** (1935) 359.

ist, vermag man mit der G.E. auch Reduktionen hervorzurufen. Oxydation und Reduktion ist von der Polung der im Gasraum befindlichen Elektrode unabhängig. Es ist nur ein quantitativer Unterschied vorhanden, wonach stets, wenn sich die Anode im Gasraum befindet, die Stromausbeute größer ist, als wenn die Kathode im Gasraum ist. Da bei Verwendung von verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt zuerst ein Oxydationsprodukt entsteht, ist zu erwarten, daß sich mit der Zeitdauer der Elektrolyse eine große Konzentration an diesem bilden und seine Reduktion merkbar wird. Wie in Mitteilung V schon entwickelt wurde, führt dies schließlich zu einem stationären Zustand in der Schwefelsäurelösung, in welcher gleichviel oxydiert wie reduziert wird. Obwohl die Verwendung der Schwefelsäure als Elektrolyt uns in die Lage versetzt, das Spezifische der bei der G.E. ablaufenden chemischen Oxydationsreaktion zu verstehen, ist doch das Verhalten durch Einstellung des genannten stationären Zustandes etwas kompliziert. Es war deshalb die Verwendung eines Elektrolyten anzustreben, bei welchem die Reaktionen einfacher verlaufen. Es wurde Chlorsäure und Perchlorsäure gewählt. Freilich erfolgt hier keine Oxydation, sondern nur Reduktion. Dies ist zusätzlich noch von besonderem Wert, weil man nun den Reduktionsvorgang der G.E. sehr gut studieren kann. Die gewonnenen allgemeinen Gesichtspunkte kann man dann denjenigen gegenüberstellen, die man für die Oxydationswirkung der G.E. gewonnen hat. Wie sich zeigen wird, lassen sich Oxydation und Reduktion der G.E. auf den gleichen primären Vorgang, die Bildung von energiereichen Wassermolekeln H_2O^*, zurückführen.

A. Experimentelles.

Die apparative Anordnung, die verwendet wurde, zeigt die folgende Fig. 1.

Das Gefäß *U*, das etwa 250 cm³ Elektrolytlösung faßt, befindet sich in einer Glaswanne. Diese wird zur Kühlung des Elektrolysengefäßes von kaltem Wasser durchflossen. In den folgenden angegebenen Versuchen jedoch ist die Glaswanne stets mit Eis gefüllt worden. *K* ist ein großer Stahlschliffkonus, welcher in das Gefäß eingesetzt, die Zuleitung für den Strom übernimmt. Am Konus ist ein etwa 2 mm dicker Nickeldraht als Gaselektrode befestigt. Die andere Elektrode besteht aus Platin. Sie ist in der angegebenen Art durch die Röhre *r* vom übrigen Elektrodenraum getrennt. Die Röhre ist unten durch ein

Glasdiaphragma abgeschlossen[1]). Vor dem Beginn der Elektrolyse wird bei geöffneten Hähnen *2* und *3* mit einer Wasserstrahlpumpe bei *Sa* evakuiert. Auf diese Weise wird die im Elektrolyten vorhandene Luft teilweise entfernt. Zweckmäßig wird mit der Kühlung des Gefäßes erst am Schluß des Evakuierens begonnen. Werden die Hähne *2* und *3* geschlossen, so ist das Elektrolysengefäß nun durch die Röhre *b* mit der Toepler-Pumpe in Verbindung. Letztere überführt das bei der Elektrolyse gebildete Gas in die Meßbürette (siehe Mitteilung II). An den Schliff *C* schließt sich die in Fig. 2 angegebene Vorrichtung an. A_1 und A_2 sind Ausfriergefäße, die auf $-78°$ oder tiefer gekühlt wurden. Das Gefäß *KV* enthält einen dünnen Platindraht, der während des Versuches elektrisch zur schwachen Rotglut erhitzt wurde. An diesem wird das bei der Elektrolyse gebildete Knallgas verbrannt. Auf diese Weise ist es möglich, bei vorgegebenem Fassungsraum der Gasmeßbürette die Elektrolysendauer entsprechend zu verlängern.

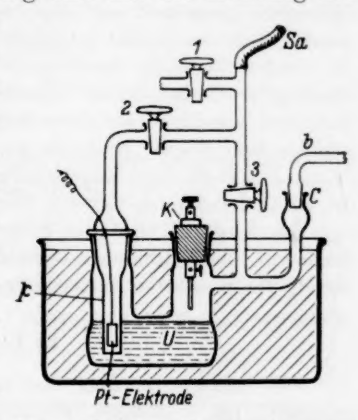


Fig. 1. Gefäß zur Untersuchung der Glimmlichtelektrolyse mit einer im Gasraum befindlichen Elektrode.

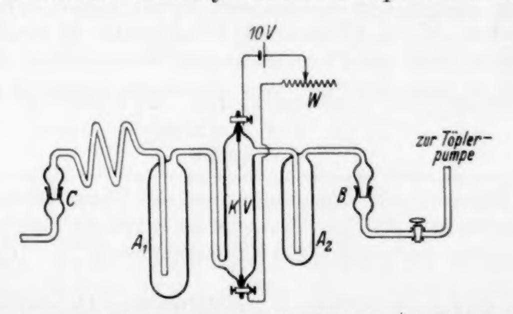


Fig. 2. Anordnung zur Verbrennung des Knallgases und Trocknung der an der Gaselektrode entweichenden Gase.

Außerdem wird die Arbeit mit der Toepler-Pumpe erleichtert. Bezüglich der elektrischen Anordnung siehe Mitteilung IV.

Coulometer. Zur Messung der durchgesendeten Strommenge wurde ein Kupfercoulometer verwendet.

[1]) Das Diaphragma kann auch weggelassen werden.

B. Analyse.

a) Gase, die sich bei der Elektrolyse bilden.

Das mit der TOEPLER-Pumpe geförderte Gas wird in einer 200 cm^3 fassenden Gasbürette gesammelt und abgemessen. Dann folgt eine kleinere Gasbürette, in welcher Teile des gesamt geförderten Gases zur Analyse abgemessen werden. Mit der Gasbürette steht dann durch Verwendung entsprechender Glashähne und Glaskapillaren eine DENNIS-Pipette in Verbindung, weiters zwei gleich große Röhrchen, von denen das eine mit Kupferoxyd (JÄGERsches Röhrchen), das andere mit blankem Kupfer beschickt ist. An diese Röhrchen schließt sich ein Hilfsvolumen in Form eines Kugelgefäßes an. Dieses erleichtert das Hin- und Herleiten des zu analysierenden Gases in den Röhrchen. In der DENNIS-Pipette bestimmt man das Knallgas, im JÄGER-Röhrchen den Wasserstoff, im Kupferröhrchen den Sauerstoff. Beide Röhrchen werden durch kleine elektrische Öfen auf die entsprechende Temperatur erhitzt. Als Sperrflüssigkeit diente nur Quecksilber.

b) Elektrolytlösung.

Die Zusammensetzung des Elektrolyten wird durchwegs durch Titration ermittelt. Die Chlorsäure, Perchlorsäure und die Alkalisalze werden zu Chlorwasserstoff bzw. Chloriden reduziert. Es war die Menge des gebildeten Chlors zu ermitteln. Die Bestimmung erfolgt durch Titration mit Silbernitratlösung und Beobachtung des Elektrodenpotentials. Es wurde die schöne Mikromethode von K. SCHWARZ und C. SCHLÖSSER[1]) verwendet. Die Messungen sind durch Verwendung eines Röhrenvoltmeters noch besonders vereinfacht worden. Aus der titrierten Menge läßt sich dann die Menge des reduzierten Anteiles bestimmen. In allen Fällen g'ten die angegebenen Analysenwerte für die ganze verwendete Elektrolytmenge E. Wie schon in der Mitteilung IV ausgeführt ist, wird das Ausmaß der Reduktion im Elektrolyten durch Kubikzentimeter Wasserstoff (0°, 760 mm Hg) = W ausgedrückt. Es ist, wenn Chlorsäure oder ein Chlorat verwendet wurde,

$$W = \frac{3 \cdot E \cdot g \cdot n\, 22400}{P \cdot 10^6}.$$

E ist die in Kubikzentimeter ausgedrückte gesamte Elektrolytmenge, g der Verbrauch an Titrierlösung in Kubikmillimeter, P der Inhalt der Pipette (meist 10 cm^3) und n die Normalität der verwendeten Silbernitratlösung.

Bezeichnung: Ausführlich in Mitteilung IV enthalten.

Knallgas	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff
a	b	b'	d

o_c, h_c Volumen Sauerstoff bzw. Wasserstoff durch das Kupfercoulometer angezeigt. $h_c = 2 o_c$.

---

[1]) SCHWARZ, K. und SCHLÖSSER, C., Mikrochemie **13** (1933) 18.

W Volumen Wasserstoff, das sich bei analytischer Bestimmung der in der Lösung eingetretenen Reduktion berechnet, W_g, wenn diese Reduktion aus der Gasanalyse gefunden wird

$$\% \text{ Reduktion} = \frac{100\, W}{h_c}$$

oder

$$= \frac{100\, W_g}{h_c}.$$

C. Versuche.

In den folgenden Zusammenstellungen sind aus langen Versuchsreihen einige typische Beispiele herausgegriffen.

1. Chlorsäure.

Anode im Gasraum. Temperatur des Elektrolyten 3° bis 4° C, Stromstärke 60 mA. m, m' Mol/Liter Chlorsäure bzw. Chlorwasserstoff.

Tabelle 1.

Vers. Nr.	m	$m' \cdot 10^2$	o_c	a	b'	d	W_g	% Reduktion
34	0·40	0	3·1	0·6	91·6	1·5	176	2700
36	0·38	1·7	3·0	3·4	87·4	2·6	167	2790
39	0·12	0·014	3·1	25·3	59·0	3·3	110	1790
21	0·78	4·5	2·8	6·4	78·4	5·8	148	2660
32	0·31	3·3	3·1	3·8	59·4	5·4	126	2040
18	1·57	7·6	3·1	5·9	91·7	1·4	176	2840
4	2·44	0	2·8	0	116·5	1·2	226	4050 [1]
6	2·41	2·8	3·1	2·4	116·5	1·6	226	3650 [1]
9	2·37	7·0	2·9	6·0	98·1	5·4	187	3230 [1]

Kathode im Gasraum. Experimentelle Bedingungen wie oben.

Tabelle 2.

Vers. Nr.	m	$m' \cdot 10^2$	h_c	a	b'	d	W_g	% Reduktion
41	0·12	0·014	20·6	32·5	36·2	10·8	87	430
35	0·39	1·0	20·4	20·9	44·4	7·3	105	520
30	0·32	2·7	18·8	32·7	23·1	9·4	60	320
25	0·78	4·8	19·2	25·2	36·3	13·8	84	440
28	0·77	12·1	19·8	37·3	9·8	7·2	35	180!
14	1·58	6·6	4·6	5·6	14·8	5·5	31	670
13	2·34	9·9	10·0	12·2	29·4	7·2	65	650

In der Anordnung, Anode im Gasraum, findet man bei diesem Elektrolyten die bisher stärkste Abweichung vom FARADAY-Äquivalent, welches um das 40fache überschritten wird. Bei diesen Ver-

[1]) Frische Lösungen.

suchen ist hervorzuheben, daß sowohl im Anoden- wie Kathodenfall die Menge des sich apolar bildenden Knallgases a auffallend gering ist. Im Versuch 4 und 5 (dieser ist, weil er ebenso wie Nr. 4 verlief, ausgelassen) sinkt, wie man sieht, a auf den Wert Null. Es ist ferner aus den hier angeführten Versuchen zu ersehen, daß Chlorionen, die sich bei der Elektrolyse bilden, die Reduktion der Chlorsäure und, wie hier vorgreifend bemerkt sei, auch die der Perchlorsäure und deren Salze hemmen[1]). Es sieht so aus, als ob die Menge des apolar gebildeten Knallgases von der Salzsäurekonzentration in der Lösung abhinge. Siehe Versuch 4 und 6, 25 und 28; ferner S. 12.

Die Salze der Chlorsäure werden jedoch unter den gleichen experimentellen Bedingungen bei der G.E. bedeutend langsamer reduziert.

Kaliumchlorat. Anode im Gasraum. Experimentelle Bedingungen so wie bei der Chlorsäure. m' Mol/Liter KCl.

Tabelle 3.

Vers. Nr.	m	m'	o_c	a	b'	d	W_g	% Reduktion
88	0·26	0	8·4	4·2	57·3	5·8	95	570
89	0·26	0·007	7·6	43·7	49·1	5·1	80	530

2. Perchlorsäure.

Anode im Gasraum. Temperatur des Elektrolyten 3° bis 4° C, Menge 250 cm³, Stromstärke 60 mA. m, m' Mol/Liter Perchlorsäure bzw. Chlorwasserstoff.

Tabelle 4.

Vers. Nr.	m	$m' \cdot 10^2$	o_c	a	b'	d	W_g	% Reduktion
74	0·10	0·02	6·2	fast kein Gas			—	13[2])
80	0·50	0	4·9	keine Gasanalyse			—	100[2]) [3])
81	0·50	0·05	4·9	keine Gasanalyse			—	100[2])
82	0·50	0·1	15·4	keine Gasanalyse			—	120[2]) [4])
83	0·50	0·2	10·6	56·6	21·5	3·6	20	94
71	1·04	0	10·5	123·3	29·7	5·4	36	170
73	1·04	0·2	2·9	28·0	12·2	12·3	12·4	220[3])
72	1·04	0·1	6·0	69·3	19·6	2·4	26·0	220

In diesen Versuchen ist stellenweise die Stromstärke geändert. Man sieht, daß die Reduktion davon, wenn überhaupt, sehr wenig

[1]) Wie in einer folgenden Arbeit zu zeigen sein wird, ist auch die Oxydation der Schwefelsäure vom HCl-Gehalt der Lösung abhängig. [2]) Hier ist % Reduktion auf W bezogen. [3]) 30 mA. [4]) 120 mA.

abhängig ist. Es werden jedoch weitere Untersuchungen in dieser Richtung zu machen sein, da es so möglich sein wird, festzustellen, ob ein Zusammenhang zwischen der Intensität des Glimmlichtes und der im Elektrolyten vor sich gehenden chemischen Reaktion besteht. Die Gegenwart von Chlorwasserstoff hat auf die Reduktion ebenfalls Einfluß.

Kathode im Gasraum. Unter den gleichen Bedingungen ist hier die Reduktion sehr gering. Aus diesem Grunde ist eine genaue Ermittlung derselben nicht möglich, da hier der in Mitteilung IV (S. 349) angegebene Umstand vorliegt. Doch kann man nach den Ausführungen unten (S. 11) die reduzierte Menge genügend genau schätzen.

Das Natriumperchlorat wird im Kathodenfall wohl zum Teil reduziert, doch liegen hier keine ganz klaren Ergebnisse vor. Es müssen auch Oxydationsprodukte entstehen, die aber leicht den Sauerstoff abspalten, was an der Gasabgabe des Elektrolyten während der Elektrolyse und nach derselben bemerkt wird. Die Menge Wasserstoffsuperoxyd ist stets auffallend gering.

3. Kaliumchlorid und Salzsäure.

Diese zwei Elektrolyte sind deshalb untersucht worden, um zu sehen, inwieweit sie bei der Reduktion der Chlorsäure und Perchlorsäure einen sekundären Einfluß ausüben konnten.

Anode im Gasraum. Experimentelle Bedingungen wie bei Chlorsäure.

Vers. Nr.	o_c	a		d		
65	4·1	63	$b = 7{\cdot}2$	7·4	% Oxydation 230.	KCl bei 0° gesättigt.
79	8·7	86	$b' = 2{\cdot}8$	2·9	% Reduktion 74.	HCl 1 molar.

Die Kaliumchloridlösung wird während der Elektrolyse schwach gelbgrün gefärbt. Zuweilen ist eine spontane Gasentwicklung zu bemerken. Die Färbung verschwindet nach dem Aufhören der Elektrolyse. In der Ausfriertasche lassen sich geringe Mengen Chlordioxyd nachweisen. Freies Chlor ist im Elektrolyt nicht vorhanden.

In der Salzsäure findet man weder Chlorsäure noch Perchlorsäure, hingegen ist Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen.

Jedenfalls sieht man, daß bei der G.E. eine Kaliumchlorid- oder eine Chlorwasserstofflösung nur sehr wenig verändert wird.

Ergebnisse.

1. Die Reduktion der Chlorsäure und der Perchlorsäure (im Kathodenfall) führt direkt zu Chlorwasserstoff. Dies ergibt sich aus mehreren Gesichtspunkten: a) Man findet durch Analyse der Elektrolytlösung daß W, die Reduktion ausgedrückt in Volumina Wasserstoff, gleich ist dem Werte von Wg, welchen man aus der Gasanalyse findet. Der im Gasraum vorhandene Wasserstoff ist ja (siehe Abhandlung IV, S. 349):

$$W_g = 2\left(b' - o_c - \frac{d}{4}\right).$$

Anode im Gasraum.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	Elektrolyt	Molarität	W	W_g	Anfangskonzentration an HCl
39	$HClO_3$	0·12	110	110	$1·4 \cdot 10^{-4}$
40	$HClO_3$	0·12	107	109	$1·4 \cdot 10^{-4}$
41	$HClO_3$	0·12	80	87	$1·4 \cdot 10^{-4}$
45	$HClO_3$	0·11	39	36	$1·1 \cdot 10^{-4}$
88	$KClO_3$	0·26	102	95	0
71	$HClO_4$	1·04	32	36	0
73	$HClO_4$	1·04	13	12	$2 \cdot 10^{-3}$
75	$HClO_4$	0·5	13	11	0

Stärker molare Lösungen konnten nicht untersucht werden, da der im vorhinein im Elektrolyten enthaltene Chlorgehalt zu hoch war, um die relativ kleine Zunahme noch genau bestimmen zu können. b) Wird eine Reduktion der Chlorsäure oder Perchlorsäure durch atomaren Wasserstoff angenommen, so wäre zu erwarten, daß chlorige Säure und unterchlorige Säure und bei Verwendung von Perchlorsäure auch Chlorsäure gebildet werden. Quantitative Untersuchungen der Elektrolytlösung lassen keinen der genannten Stoffe mit Sicherheit auffinden. c) Es führt diese Annahme nicht zu einem Ausdruck für U, der dem experimentellen Befunde bei der Chlorsäure entspricht (siehe unten). d) Für den Zerfall der Chlorsäure nach der Gleichung

$$HClO_{3\,\text{gelöst}} = HCl_{\text{gelöst}} + 3\,O,$$

ist eine Energie im Betrage von rund 16 kcal notwendig. Diese wird durch die Plusenergie der angeregten Wassermolekel um ein Vielfaches zur Verfügung gestellt[1]).

[1]) $H_2O = H + OH$, $\Delta H = 114$ kcal. $H_2O = H_2 + {}^1/_2 O_2$, $\Delta H = 115$ kcal.

Wie man sieht, wird das Kaliumchlorat in wesentlich geringerem Ausmaße reduziert. Die Reduktion im Kathodenfall ist im Verhältnis zu der im Anodenfall bedeutend größer. Dies ist verständlich. Es ist zu erwarten (S. 14), daß das Salz überhaupt nicht reduziert werden kann. Im Kathodenfall (Anode im Gasraum) wird die Elektrolytlösung sauer, demnach erfolgt hier die Reduktion der Chlorsäure entsprechend der untenstehenden Gleichung. Im Anodenfall wird die Lösung alkalisch, so daß keine deutliche Reduktion zu bemerken ist. Man findet also auch hier, daß der polare Wasserstoff kaum etwas zur Reduktion beitragen kann. Selbstverständlich ist dann auch der Wert des Verhältnisses U_{Kf}/U_{Af} vollkommen verschieden von dem, der sich ergibt, wenn bei beiden Polungen ein gleicher Vorgang eintritt.

2. Die Reduktion der Chlorsäure an der Glimmanode (im Kathodenfall) oder an der Glimmkathode (Anodenfall) erfolgt, wie man sieht, in besonders großem Ausmaße, verglichen mit der durchgesandten Strommenge. Es ist nun naheliegend, anzunehmen, daß der Zerfall der Chlorsäure, denn einen solchen hat man nach den Ausführungen S. 5 zu erwarten, unter der Einwirkung von angeregtem Wasser vor sich gehen wird. Man hätte sich dann vorzustellen, daß die angeregten Wassermolekeln H_2O^* die Chlorsäure nach der Gleichung zersetzen:

$$2\,HClO_3 + H_2O^* = H_2O + 2\,HCl + 3\,O_2.$$

Die im Elektrolyten gelösten angeregten Wassermolekeln werden selbstverständlich teilweise in den Normalzustand H_2O übergehen; der restliche Teil könnte dann in Knallgas zerfallen.

Die angeregten Wassermolekeln selbst entstehen unter dem Einfluß der im Glimmbogen an der Stelle des Anoden- oder Kathodenfalles lokalisierten Leistung des elektrischen Stromes. Ob diese Molekeln im Gasraum entstehen und dann gleichsam in die Lösung hinunterregnen, oder ob sie unter dem Einfluß des kurzwelligen Lichtes in der Lösung selbst entstehen, ist vorerst nicht zu entscheiden. Doch ist zu vermuten, daß von den beiden möglichen Wegen der erstere bevorzugt sein wird.

Versucht man nun den in dem System der G.E. stattfindenden Vorgang durch kinetische Gleichungen darzustellen, so wären die folgenden maßgebend:

$$-\frac{d[H_2O^*]}{dt} = k_1[HClO_3]^2[H_2O^*] + k_2[HClO_3][H_2O^*]$$

$$+\frac{d[H_2O^*]}{dt} = k_3 I.$$

k_1, k_2 sind die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall der Chlorsäure, bzw. für den Vorgang der Desaktivierung angeregter Wassermolekeln.

Es ist ferner k_3 der Proportionalitätsfaktor für die unter dem Einfluß der Stromstärke I (in Ampere) im Elektrolyten pro Zeiteinheit gebildete Menge angeregten Wassers.

In der Lösung wird sich, da die Menge der vorhandenen Chlorsäure groß ist, demnach ihre Konzentration praktisch konstant bleibt, ein konstanter Gehalt an angeregtem Wasser einstellen. Es ist

$$k_1[HClO_3]^2[H_2O^*] + k_2[HClO_3][H_2O^*] = k_3 I$$

oder

$$[H_2O^*] = \frac{k_3 I}{k_1[HClO_3]^2 + k_2[HClO_3]}.$$

Die Geschwindigkeit des Zerfalles der Chlorsäure findet man dann

$$-\frac{d[HClO_3]}{dt} = k_1[HClO_3]^2 \frac{k_3 I}{k_1[HClO_3]^2 + k_2[HClO_3]}.$$

Da die Chlorsäure stets in so großer Konzentration vorliegt, daß diese während der Elektrolyse praktisch gleich bleibt, beträgt die in der Zeit t zersetzte Chlorsäure in Molen ausgedrückt

$$[HClO_3]_{\text{red.}} = It \frac{k_1 k_3 [HClO_3]}{k_1[HClO_3] + k_2} = C \frac{k_1 k_3 [HClO_3]}{k_1[HClO_3] + k_2}.$$

Das Produkt It ist gleich der angewendeten Menge Coulomb $= C$, wenn die Zeit in Sekunden gerechnet wird. Den Wert für $[HClO_3]_{\text{red.}}$ berechnet man aus der Analyse nach der Gleichung

$$[HClO_3]_{\text{red.}} = \frac{W_g}{3 \cdot 22400}.$$

U gibt an, wie viele Mole Chlorsäure von 1 Coulomb reduziert werden, wenn die Chlorsäurekonzentration 1 Mol pro Liter beträgt:

$$U = \frac{[HClO_3]_{\text{red.}}}{[HClO_3] \cdot C} = \frac{k_1 k_3}{k_1[HClO_3] + k_2}.$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich, daß U mit abnehmender Konzentration der Chlorsäure zunehmen muß. Dies zeigt die folgende Zusammenstellung, in welcher U für einige Konzentrationen eingetragen ist.

Tabelle 6.

m	2·42	1·57	0·78	0·39	0·12	Mole Chlorsäure/Liter
$10^5 U$	2·0	3·2	5·9	10	20	Anode im Gasraum
$10^6 U$	4·5	6·7	11	21	35	Kathode im Gasraum

3. Aus der Kenntnis des U-Wertes für verschiedene Konzentrationen der Chlorsäure läßt sich die Gleichung

$$U = \frac{k_3}{[HClO_3] + k_2/k_1} = \frac{k_3}{[HClO_3] + \pi}; \quad \pi = \frac{k_2}{k_1}$$

zur Berechnung von k_3 und π auswerten. Man findet

$$\frac{U}{U'} = \frac{[HClO_3]' + \pi}{[HClO_3] + \pi},$$

woraus sich π und dann k_3 berechnen läßt. Durch Kombination sämtlicher Versuche (etwa 50) findet man[1]) für U_{Kf} im Kathodenfall

$$U_{Kf} = \frac{5{\cdot}5_4 \cdot 10^{-5}}{[HClO_3] + 0{\cdot}16}$$

für U_{Af} im Anodenfall

$$U_{Af} = \frac{1{\cdot}23 \cdot 10^{-5}}{[HClO_3] + 0{\cdot}27}.$$

Die für k_3 und π sich ergebenden Zahlen sind Mittelwerte, welche bei Verwendung der Zahlenwerte mancher Versuchsreihen stark schwanken. Ganz besonders ist dies für die Werte von π zu beobachten. Ob der Unterschied in den Werten von π in Anoden- und Kathodenfall reell ist, kann nicht entschieden werden.

		Anodenfall	Kathodenfall
Demnach	k_3	$5{\cdot}5_4 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}23 \cdot 10^{-5}$
	π	0·16	0·27

4. Die Reduktion der Perchlorsäure erfolgt wie angegeben in bedeutend geringerem Maße. Der Weg, nach dem diese erfolgt, muß von dem bei der Chlorsäure verschieden sein. Man findet nämlich die folgenden Werte für U in Abhängigkeit von der Konzentration m: Anode im Gasraum. Es sind Mittelwerte eingetragen

m	1·04	0·5	0·1
$HCl \cdot 10^3$	2	1·5	0·2
$U \cdot 10^6$	3·7	3·4	2·2

Man sieht, daß U von der Konzentration wenig abhängig ist. Außerdem ist die Abhängigkeit gerade entgegengesetzt der, welche bei der Chlorsäure vorliegt. Es ist möglich, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang bei der Perchlorsäure die Reduktion zur Chlorsäure ist. Diese wird dann im Verhältnis zum ersten Vorgang sehr rasch zu Chlorwasserstoff weiter reduziert.

[1]) Im Konzentrationsbereich 2·5 bis 0·12 Mol/Liter.

5. Es beträgt das Verhältnis von U im Kathoden- zu dem im Anodenfall entsprechend dem oben angegebenen Reaktionsmechanismus:
$$\frac{U_{Kf}}{U_{Af}} = \frac{5{\cdot}5_4 \cdot 10^{-5}[HClO_3] + 0{\cdot}27}{1{\cdot}23 \cdot 10^{-5}[HClO_3] + 0{\cdot}16} = 4{\cdot}5\,\frac{[HClO_3] + 0{\cdot}27}{[HClO_3] + 0{\cdot}16}.$$

Man findet danach z. B. für eine 2-mol. Chlorsäure
$$U_{Kf}/U_{Af} = 4{\cdot}7.$$

Der gleiche Wert ergibt sich, wenn man Schwefelsäure als Elektrolyt untersucht[1]). Der hier bei der G.E. sich abspielende chemische Vorgang ist dem gerade entgegengesetzt, welcher bei der Chlorsäure auftritt. Im ersten Fall hat man eine Oxydation, im letzteren eine Reduktion. Wie schon in der genannten Arbeit ausgeführt wurde, entspricht dieses Ausbeuteverhältnis bei der Schwefelsäure der lokalisierten Stromleistung im Kathodenfall zu dem im Anodenfall. Da nun auch bei der Chlorsäure ein gleicher Wert herauskommt, sieht man, daß dieses Verhältnis der Ausbeuten unabhängig ist von dem im Elektrolyten ablaufenden chemischen Vorgang. Dieses Ergebnis ist zu erwarten gewesen, sobald man erkennt, daß der primäre Vorgang bei der G.E. in der Bildung angeregter Wassermolekeln besteht, deren Konzentration durch die Energie bedingt ist, welche im Kathoden- oder Anodenfall zur Verfügung steht.

6. Knallgasbildung. Diese ist für die G.E. der charakteristische apolare Vorgang. Er ist kein Maß für die chemische Reaktion, welche im Elektrolyten vor sich geht, da nur ein Überschuß an Wasserstoff oder Sauerstoff in der Gasphase über das Verhältnis 1 Vol. Wasserstoff : $^1/_2$ Vol. Sauerstoff die Oxydation bzw. Reduktion im Elektrolyten anzeigt. Die entstehende Menge an Knallgas ist sicherlich stark von sekundären Einflüssen[2]) abhängig (siehe S. 13). Es läßt sich jedoch qualitativ ein prinzipieller Schluß aus den bisherigen Beobachtungen ziehen. Wie schon in der Mitteilung V ausgeführt worden ist, nimmt die Knallgasausbeute bei der Elektrolyse der Schwefelsäure in dem Maße zu, wie sich die Konzentration der Oxydationsprodukte erhöht. Erreicht diese einen Maximalwert, so wird zugleich auch die größte Menge an Knallgas gebildet, welche dann konstant bleibt. Es ist demnach die Knallgasmenge verkehrt proportional dem Ausmaße der im Elektrolyten gleich-

[1]) Abhandlung V. [2]) Unter anderem auch von der Geschwindigkeit des Absaugens der Gase.

zeitig ablaufenden chemischen Reaktion. Dieses Verhalten findet man bei der Reduktion der Chlorsäure und Perchlorsäure wieder.

In der folgenden Zusammenstellung, welche eine größere Zahl von Versuchen zur Grundlage hat, sind stark abgerundete Werte eingetragen.

α) Anode im Gasraum, Stromstärke 60 mA, Temperatur 6° bis 7° C.

Chlorsäure:

m	% Reduktion	(Knallgas) a
1·56	2500	6
0·78	2500	6
0·32	2000	3

Perchlorsäure:

m	% Reduktion	(Knallgas) a
1·0	180	120; 69; 28
0·5	70	40 bis 60

β) Kathode im Gasraum, sonst wie oben:

Chlorsäure:

m	% Reduktion	(Knallgas) a
1·56	600	6; 10; 15
0·78	400	25; 17
0·32	300	30

Das genannte Verhalten ist, wie man sieht, stark ausgeprägt. Man muß betonen, daß eine sekundäre Verminderung des Knallgases durch Verbrennung an den heißen Gaselektroden um so weniger stark sich bemerkbar macht, je größer das Ausmaß der chemischen Reaktion in der Lösung ist, da dadurch eine entsprechende Verdünnung des Knallgases erfolgt. Es werden daher die hohen Werte für a im allgemeinen noch zu niedrig sein.

Dieses Verhalten ist nach den oben gegebenen Ausführungen verständlich. Die energiereichen Wassermolekeln H_2O^* werden in der Lösung durch die hervorgerufenen chemischen Reaktionen, dann auch spontan (wahrscheinlich durch die Elektrolyte beeinflußt), desaktiviert. Nicht desaktivierte Wassermolekeln können in Knallgas zerfallen. Je weniger demnach in der Lösung vor sich geht, um so größer wird die H_2O^*-Konzentration sein und demnach auch die in der Zeiteinheit gebildete Knallgasmenge. Die oben und die in der Abhandlung V (S. 366) angegebenen Versuche zeigen immer deutlicher an, daß die Bildung des angeregten Wassers zwar höchstwahrscheinlich im Gasraum erfolgt, seine chemischen Reaktionen

und seine Zersetzung jedoch in der Lösung des Elektrolyten vor sich gehen.

7. G.E. und Wandelektrolyse. Über die Reduktion der Chlorsäure und des Natriumchlorates bei der gewöhnlichen Elektrolyse (Wandelektrolyse) ist bereits in der Abhandlung III das Beachtenswerte angeführt. Wie gezeigt, kann man nur an Eisenelektroden eine nennenswerte Reduktion der Chlorate erreichen. Etwas leichter ist diese bei der Chlorsäure durchführbar. Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, vermag man mit der G.E. die Chlorsäure an der Kathode (im Anodenfall) mit einem, das FARADAY-Äquivalent um den fünffachen Betrag übersteigenden Stromausbeute zu reduzieren. Die Perchlorsäure kann bei der G.E. an der Kathode nur mit kleiner Stromausbeute reduziert werden. Eine Übersicht gibt die folgende Tabelle[1], Zahlenwerte % Reduktion.

	Wandelektrolyse Kathode	Glimmlichtelektrolyse	
		Kathode	Anode
$HClO_3$ 1 molar	Verschwindend gering an *Pt*-Elektroden	500	2600
$HClO_4$ 1 molar	Keine Reduktion an *Cu*-, *Pt*-Elektroden	(20)	200
$KClO_3$ 0·26 molar	Gering an gewöhnlichen Elektroden	(90)	500
$NaClO_4$ 0·50 molar	Keine Reduktion an *Pt*-Elektroden, gering an *Ni*-, *Fe*-Elektroden	gering	60 Kein deutlicher Verlauf

Ob der polare oder der durch die Zersetzung des Wassers gebildete apolare Wasserstoff reduziert, kann experimentell direkt nicht entschieden werden. Nach dem Verhalten der Salze zu schließen, dürfte der atomare Wasserstoff, wenn überhaupt, so nur wenig zur Reduktion beitragen.

Bei der Wandelektrolyse wird die Chlorsäure und das Chlorat an der Anode zu Perchlorsäure bzw. Perchlorat glatt oxydiert. Bei der G.E. jedoch erfolgt dies nicht, hier ist nur Reduktion zu beobachten. Man findet also auch hier, daß der polar entwickelte Sauerstoff sehr träge oxydieren wird, erst an einer festen Wand

[1]) Die experimentellen Bedingungen sind allgemein gleich. Sie sind S. 2 angegeben.

erlangt er die entsprechende Reaktionsfähigkeit. Dieses Ergebnis ist hier besonders eindeutig, deshalb, weil eine gebildete Perchlorsäure sehr leicht nachgewiesen werden könnte, da sie durch die Elektrolyse, entsprechend ihrer großen Beständigkeit gegenüber einer Reduktion, nicht verbraucht wird. Man kann, um dies zu verstehen, in diesem Punkte der Meinung sein, daß der polare, an einer flüssigen nichtmetallischen Elektrode gebildete Sauerstoff ohne Überspannung frei wird. Diese ist aber bei der Wandelektrolyse für eine glatte Oxydation der Chlorsäure notwendig[1]). So wäre es dann erklärlich, warum bei der G.E. keine Perchlorsäure gebildet werden kann. Es ist allerdings eher zu erwarten, daß gerade der „elektrodenlos" entwickelte Sauerstoff unter besonders hoher Überspannung entsteht. Ob nicht ein sekundärer Einfluß von der Glimmlichtstrahlung stammend die Überspannung herabsetzt, muß noch untersucht werden.

[1]) Siehe: FOERSTER, F., Elektrochemie wässriger Lösungen. 3. Aufl. S. 870ff.

Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
Technische Hochschule Wien.

Schmelzdiagramme einiger binärer Systeme aus kondensierten Gasen.

Von

H. Veith und E. Schröder.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 2. 37.)

Es wurden die Schmelzdiagramme der Systeme $Kr-CH_4$, $Ar-CH_4$, $Ar-Kr$ und $Ar-O_2$ aufgenommen. Die ersten drei Systeme bilden lückenlose Mischkristallreihen, wobei im System $Ar-CH_4$ ein tiefes Minimum auftritt und im festen Zustand bei hohen Ar-Konzentrationen Entmischung. Im System $Ar-O_2$ ist zwischen 79 und 90 Molproz. O_2 eine Mischungslücke vorhanden. Die Mischung mit 90 Molproz. O_2 ist ein Peritektikum, das bei 55·8° abs. konstant schmilzt.

Gelegentlich einiger Tieftemperaturarbeiten[1]) war der Nachweis einer Bildung von Mischkristallen aus einigen kondensierten Gasen von Interesse. Die hierbei aufgenommenen Schmelzdiagramme

Krypton—Methan
Argon—Methan[2])
Argon—Krypton
Argon—Sauerstoff

seien im folgenden mitgeteilt.

Zur Festlegung der Diagrammpunkte beschränkten wir uns in den meisten Fällen auf die Aufnahme von Erwärmungskurven unter Verwendung eines innen geheizten Metallvakuumcalorimeters mit doppeltem Vakuummantel[3]), wie es zur Messung von spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen allgemein üblich ist. Nur bei der Vermessung des unteren Teiles des Diagramms $Ar-O_2$ wurden die Heizkurven mehrmals unterbrochen, was einer Messung spezifischer Wärmen gleichkommt. Es wird weiter unten näher darauf eingegangen. Das Vakuumcalorimeter ermöglichte eine exakte und konstante, leicht regelbare Energiezufuhr, womit, von der Tempe-

[1]) Vgl.: Eucken, A. und Veith, H., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 275 sowie Perlick, A., Diss. Göttingen 1936. Diese Arbeiten betrafen den Einfluß des Einbaues von Fremdatomen in das Gitter des Methans auf seine bei 20·4° abs. sich vollziehende Rotationsumwandlung. [2]) Das Schmelzdiagramm $Ar-CH_4$ wurde der Perlickschen Dissertation entnommen. [3]) Clusius, Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 41.

raturabhängigkeit von c_p abgesehen, die Temperatur-Zeitkurve geradlinig wird, während man bei Aufnahme einer Abkühlungskurve auf zeitlich konstante Energiezufuhr verzichten muß und nach dem NEWTONschen Abkühlungsgesetz einen exponentiellen Temperatur-Zeitverlauf in Kauf zu nehmen hat, der nur bei relativ tiefer Lage der Umgebungstemperatur ein bequemes übersichtliches Arbeiten gestattet. Da hier durchweg flüssige Luft als Badflüssigkeit diente, deren Temperatur nur relativ wenig unter den Schmelzpunkten der meisten Mischungen liegt, war ein geradliniger Verlauf der Abkühlungskurven nicht zu erwarten. Trotzdem nahmen wir in einigen Fällen Abkühlungskurven auf, da bei diesen erfahrungsgemäß die oberen Knicke, bei der Erwärmung dagegen die unteren stärker hervortreten. Ein weiterer Nachteil der Abkühlungskurven sind die oft beobachteten Unterkühlungen. Die Ergebnisse der Erwärmungs- und Abkühlungskurven stimmten praktisch überein.

Die Temperaturmessung erfolgte wie bei EUCKEN und VEITH (loc. cit.) durch ein außen auf das Substanzgefäß gewickeltes *Pt*-Widerstandsthermometer. Der von Heraeus bezogene *Pt*-Draht war mittels einer von HENNING[1]) angegebenen zweikonstantigen Interpolationsformel an die vollständige Temperatur-Widerstandskurve eines von K. ONNES und TUYN untersuchten *Pt*-Drahtes angeschlossen. Bezüglich weiterer experimenteller Einzelheiten, sowie Herkunft, Reinigung, Vermischung und Mengenmessung des Argons, Kryptons und Methans sei auf die bisher zitierten Arbeiten verwiesen. Der Sauerstoff wurde aus Kaliumpermanganat durch Erhitzen unter Vakuum gewonnen und sodann einer mehrfachen Destillation unterworfen. Die Feststellung des so erzielten hohen Reinheitsgrades erfolgte durch Vergleich des Dampfdruckes mit einem Sauerstoffdampfdruckthermometer. Obwohl durch etwa zweistündige Temperung dicht unterhalb des Soliduspunktes für einen genügenden Ausgleich von Inhomogenitäten in den einzelnen Mischungen gesorgt war, so konnten auch bei genügend kleiner Heizdichte, also bei hinreichendem Wärmeausgleich[2]) bei keiner der Erwärmungskurven völlig scharfe Knickpunkte erzielt werden[3]). Die genauere Lage eines Liquidus- oder

[1]) HENNING, F., Naturwiss. **16** (1938) 617. [2]) Um uns von der Güte des Wärmeausgleichs zu überzeugen, nahmen wir bei der 10- und 60%igen O_2—*Ar*-Mischung die Erwärmung einmal von innen vor, dann von außen durch das *Pt*-Thermometer selber. Die Knickpunkte waren jedesmal dieselben. [3]) Eine von PERLICK (loc. cit.) vorgenommene magnetische Rührung der flüssigen Mi-

Soliduspunktes ermittelten wir daher als Schnittpunkte der geradlinigen Verlängerungen der linearen Teile der Erwärmungskurven, so daß die Punkte nur auf etwa $^1/_{10}$ Grad als sicher anzusehen sind. Die graphische Darstellung der Ergebnisse ist in den Fig. 1 und 2 wiedergegeben.

Fig. 1.

In den ersten drei Systemen $Kr-CH_4$, $Ar-CH_4$ und $Ar-Kr$ liegt lückenlose Mischkristallbildung vor. Die hierfür notwendigen Bedingungen sind bekanntlich gleicher Gittertyp und annähernd gleich große Gitterkonstante. Nach röntgenographischen Untersuchungen ist das Gitter der ersten drei Stoffe kubisch-flächenzentriert. Die Gitterkonstanten (Würfelkanten der Elementarzelle) sind aus Tabelle 1 zu ersehen. Da das System $Kr-CH_4$[1]) ein normales zungenförmiges Schmelzdiagramm bildet, sollte man für das System $Kr-Ar$ wegen der größeren Ähnlichkeit der Gitterkonstanten ein mindestens ebenso glattes Diagramm erwarten. Daß dieses nicht der Fall ist und das Diagramm mit seiner S-förmigen Gestalt einen Wendepunkt aufweist,

schungen hatte ebenfalls keinen Einfluß auf diesen Verlauf der Erwärmungskurven. Hierzu vgl. auch Fußnote 2 (S. 555) der unten erwähnten Arbeit von M. v. STACKELBERG und seinen Mitarbeitern.

[1]) Dieses System wurde kürzlich untersucht von M. v. STACKELBERG, F. QUATRAM und H. J. ANTWEILER (Z. Elektrochem. **42** (1936) 552), welche zur Temperaturmessung ein Kupfer—Konstantan-Thermoelement benutzten und die Erwärmung des Versuchskörpers von außen vornahmen. Die Ergebnisse dieser Autoren, in Fig. 1 durch Kreuze gekennzeichnet, stimmen mit unseren Messungen in der Soliduskurve praktisch überein, in der Liquiduskurve dagegen liegen sie etwas tiefer als unsere Werte. Dieser Unterschied läßt sich durch eine Entmischung erklären, die durch Verdampfen von Krypton hervorgerufen wird. Es ist anzunehmen, daß unsere Werte richtiger sind, weil wir etwa mit der fünffachen Menge gearbeitet haben und das schädliche Volumen nur sehr klein war.

Tabelle 1.

	Gitter-konstante Å	Atom- bzw. Molekülabstand Å	Atome bzw. Moleküle in der Elementarzelle
Kr	5·59[1])	3·95	4
CH_4	5·89[2])	4·16	4
Ar	5·42[3])	3·83	4
O_2	6·83[4])	2·66	8

deutet darauf hin, daß bei Argon — Krypton - Mischungen bereits erhebliche Abweichungen von den Gesetzen der idealen Lösungen auftreten, was insofern überraschend ist, als man für diese schwerlich das Auftreten einer Verbindung oder von Doppelmolekeln wird verantwortlich machen können. Auch die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten, worüber bisher keine systematischen Untersuchungen vorliegen, dürfte die Form des Diagramms

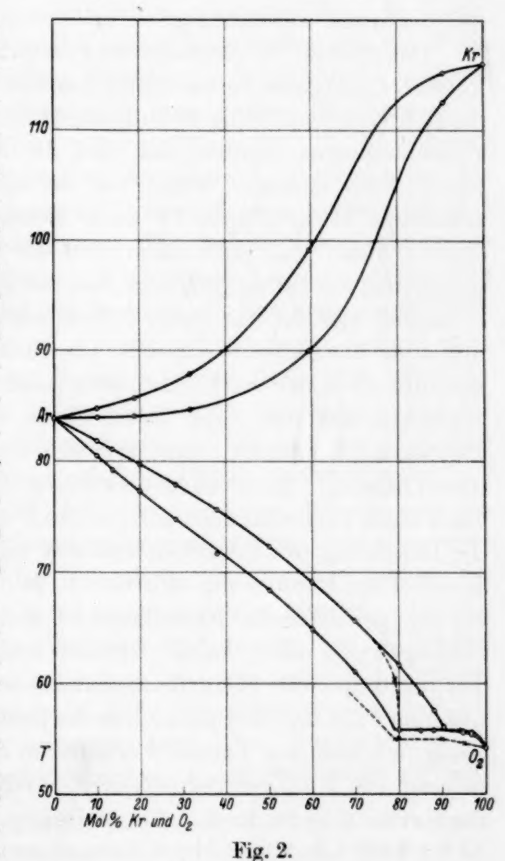


Fig. 2.

1) Z. Kristallogr. Ergänzungsband **2** (Strukturbericht II), 202, wo auch Literatur über ähnliche Werte zu finden ist. 2) Mooy, Proc. Acad. Amsterdam **34** (1931) 550. 3) Simon, F. und v. Simson, Cl., Z. Physik **25** (1924) 160. 4) Vegard, L., Z. Physik **98** (1935) 1. Die O_2-Moleküle sind zu Paaren angeordnet, deren Zentren das kubisch-flächenzentrierte Gitter bilden und deren Achsen den Raumdiagonalen des Würfels parallel sind. Unter der Annahme, daß der Abstand der Moleküle im Paar gleich ist dem kürzesten Abstand zweier nicht zu einem Paar gehöriger Moleküle, ist dort dieser Abstand irrtümlich zu 3·67 Å berechnet worden, während es richtig 2·66 heißen muß.

kaum erklären. Im System $Ar-CH_4$ ist der Unterschied der Gitterkonstanten schon so groß, daß er ein einfaches zungenförmiges Schmelzdiagramm nicht mehr ermöglicht. Unterhalb 63° abs. (im Gebiet des festen Zustandes) tritt sogar im Bereich von etwa 70% *Ar* bis nahe an die Argonseite heran Entmischung der Komponenten auf, wie aus ungewöhnlich großen Wärmeeffekten bei Messung der c_p-Kurve geschlossen werden kann. Für eine eingehendere thermodynamische Diskussion dieses Diagramms sei auf die PERLICKsche Originalarbeit verwiesen[1]).

Das System $Ar-O_2$ zeigt, da es sich bei O_2 nicht um ein einfaches kubisch-flächenzentriertes Gitter handelt[2]), eine Mischungslücke auf, die sich von etwa 79 bis 90 Molproz. O_2 erstreckt. Da sich aus unseren Untersuchungen ergeben hat, daß die 90%ige Mischung nicht ein Eutektikum darstellt, bleibt nur die andere Möglichkeit des Peritektikums übrig (Typus IV nach ROOZEBOOM). Eine Besonderheit enthält dieser Fall noch darin, daß die Zusammensetzung des Peritektikums, die bei 90% O_2 liegt, mit der Zusammensetzung derjenigen Schmelze, aus der das Peritektikum durch Umsetzung der Schmelze mit dem Mischkristall entsteht, identisch ist[3]). Aus diesem Grunde verläuft die sonst stark gehemmte Reaktion bei Ausscheidung eines Peritektikums hier ganz glatt, da ja die 90%ige Schmelze zum Peritektikum erstarrt, ohne daß sich der Mischkristall mit 79% O_2 daran beteiligt. Es ist nicht überflüssig, zu betonen, daß im normalen Falle eines Peritektikums, z. B. in den Systemen $Ni-Bi$ und $Cd-Hg$, die Hemmung des Reaktionsverlaufes nur bei der Abkühlung, nicht aber bei der Erwärmung auftritt, da ja die um den Mischkristall gelagerte peritektische Kristallschicht sich mit der Schmelze gut ins Gleichgewicht setzen kann. Darnach müßten also bei Vorliegen eines Peritektikums die Erwärmungskurven schärfere Knicke liefern. In unserem Falle ließ die Genauigkeit der Bestimmung nichts zu wünschen übrig, wie man aus Tabelle 2 ersieht, in der die Mischungen zwischen 80 und 100% O_2 verzeichnet sind. Lediglich die 90%ige Mischung liegt etwa 0·2° zu hoch. Als peritektische Temperatur ergibt sich: 55·8±0·05° abs. Die Abweichungen zwischen unseren Werten und den von M. RUHEMANN[4]) und seinen Mitarbeitern gefundenen, welche

[1]) PERLICK, loc. cit. [2]) Siehe Fußnote 4 in Tabelle 1. [3]) Dieser Fall ist ausführlich behandelt von R. RUER (Metallographie in elementarer Darstellung, Hamburg und Leipzig 1907). Ähnliche Fälle finden sich in den Systemen $Au-Cd$ und $Cu-Zn$. [4]) RUHEMANN, M., Phys. Z. d. Sowjetunion, Sonderheft (Juni) **1936**, 67.

Tabelle 2.

Molproz. O_2	Sol.	Liqu.
79·95	55·83	61·60
84·94	55·73	59·09
87·9	55·81	57·55
90·27	55·98	56·12
94·64	55·59	55·71
96·7	55·46	55·61
100·00	54·24	54·24[1])

dieses System kürzlich auch untersuchten, sind erheblich. In Übereinstimmung befinden sich nur die beiden Liquiduskurven von 0 bis 70% O_2, während die genannten Autoren die Soliduskurve mehrere Grade tiefer legen. Völlig abweichend von unseren Ergebnissen ist die Angabe einer Mischungslücke zwischen 79 und 80% O_2, die offenbar darauf beruht, daß den Verfassern der obere Knickpunkt bei der 80%igen Mischung[2]) entgangen ist, während sie zwischen 80 und 90% O_2 keine Messungen vornahmen. Wir haben diese Verhältnisse in Fig. 2 gestrichelt angedeutet. Nach jenen Angaben sollten alle Mischungen zwischen 80 und 100 Molproz. O_2 bei konstanter Temperatur schmelzen, d. h. wie reine Stoffe. Wenn dieser Befund auch unter Hinweis auf die Notwendigkeit weiterer Messungen mit Vorbehalt ausgesprochen wurde, so konnte er doch vom Standpunkt der Phasenlehre aus als ausgeschlossen gelten. Die fast um 1° tiefere peritektische Temperatur scheint auf einem Thermometerfehler der Verfasser zu beruhen, denn unsere 84·94%ige Mischung, die, wie auch die 96·7%ige mit dem *Pt*-Thermometer gemessen wurde, zeigt eine recht gute Übereinstimmung mit den übrigen Werten dieses Bereiches, die mit einem Blei-Widerstandsthermometer gemessen wurden. Der aus *Pb*-„Kahlbaum" hergestellte Bleidraht war an ein von K. Onnes und Tuyn[3]) vollständig durchgemessenes und von K. Clusius[4]) korrigiertes Bleithermometer mit Hilfe der Nernstschen α-Regel (Matthiesensches Gesetz) angeschlossen. Die Temperaturen in diesem Bereich wurden durch Abpumpen festen Stickstoffs erzeugt,

[1]) Justi, Ann. Physik (5) **10** (1931) 983. Dieser Wert erwies sich als sehr geeignet zur Eichung des Bleithermometers, da der Sauerstoff innerhalb 0·01° schmolz. [2]) Als visueller Beweis einer früh einsetzenden Kristallisation dieses Gemisches mag die Bemerkung dienen, daß beim Ausfrieren des Gemisches aus dem Vorratsgefäß mit flüssiger Luft, die in einem Dewar-Gefäß abgepumpt wurde, die ganze Masse sich trübte, obgleich die peritektische Temperatur unmöglich erreicht sein konnte. [3]) Onnes, K. und Tuyn, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden **1926**, Suppl.- Nr. 58. [4]) Clusius, K., Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 73.

der in die Apparatur einkondensiert wurde. Um die Genauigkeit unserer Messungen zu zeigen, geben wir in Fig. 3 zwei Erhitzungskurven wieder. Wie anfangs erwähnt, wurde hier die Heizung mehrmals unterbrochen. Nach Ausschalten des Heizstroms sank die Temperatur infolge des Wärmeausgleichs im Calorimeter, beim Einschalten stieg sie sofort bis zum stationären Wärmefluß an, wodurch die zackenförmige Gestalt der Kurven zustande kommt. Da wir alle 30 Sekunden eine Messung des Widerstandes vornahmen, liegen die Meßpunkte in der Figur sehr dicht. Es entspricht etwa 1·4 Ω einem Temperaturgrad, woraus die Genauigkeit der Messung der Gleichgewichtstemperaturen hervorgeht. Offenbar haben wir bei 94·64 % O_2 ein Mischkristallgebiet, während bei 87·9 % O_2 ein Haltepunkt vorliegt. Der Liquiduspunkt liegt auf dieser Kurve wegen der großen Verzerrung des Widerstandsmaßstabes weit außerhalb der Figur. Als weiterer Stützpunkt für unsere Deutung dient die Länge der peritektischen Haltezeiten, welche bei 87·9 % O_2 noch groß ist im Verhältnis zur gesamten Schmelzzeit, bei 84·94 % O_2 etwa die Hälfte beträgt und bei 79·95 % O_2 nur noch sehr kurz ist. Sämtliche Beobachtungen und Meßergebnisse lassen unsere Deutung des $Ar-O_2$-Schmelzdiagramms als gesichert erscheinen.

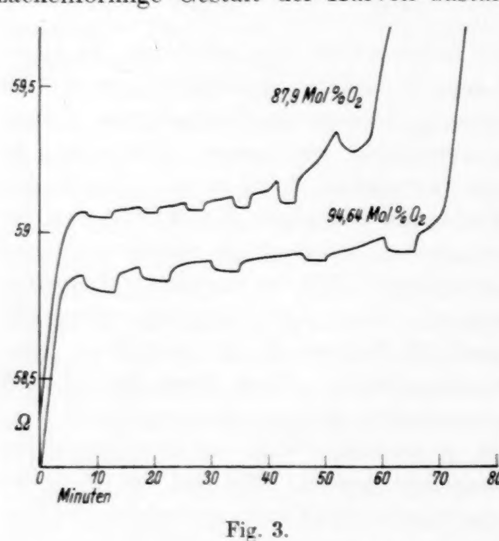


Fig. 3.

Schließlich möchten wir Herrn Prof. A. Eucken für die Anregung und Förderung dieser Untersuchungen herzlich danken.

Über die thermische Polymerisation von Styrol.

Von

Hans Dostal und Walter Jorde.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 3. 37.)

In der vorliegenden Arbeit werden weitere Messungen über die thermische Polymerisation von Styrol mitgeteilt, wobei der Einfluß des Sauerstoffs, der Gefäßwandungen und der Konzentration der Lösung untersucht wurde. Als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet, als Material der Versuchsgefäße Thüringer und Jenaer Glas. Besonders genau wurde der Anfangsteil der Reaktionskurve im Hinblick auf das Vorhandensein einer Induktionsperiode untersucht. Es zeigt sich, daß je nach den experimentellen Verhältnissen Induktionsperioden von verschiedenen Längen beobachtet werden können und daß, wie bereits bekannt, die Induktionsperiode auch ganz fehlen kann.

Im Anschluß an eine Reihe von Untersuchungen, die in dieser Zeitschrift[1]) sowie in anderen[2]) über die thermische Polymerisation des Styrols mitgeteilt wurden, sollen im folgenden einige weitere Beobachtungen hierüber berichtet werden. Es ist schon wiederholt betont worden, daß die Polymerisationsreaktionen sicherlich sehr komplizierte Prozesse sind, die aus vielen Teilvorgängen bestehen, deren relative Anteilnahme an dem Gesamtprozeß von den Versuchsbedingungen in hohem Maße abhängig ist. Man muß auch sicher damit rechnen, daß selbst in den einfachsten Fällen die Reaktionsprodukte nicht so einheitlich und übersichtlich sind, wie dies in der Literatur zuweilen angenommen wird. Selbst bei Stoffen wie Styrol ist neben der wahrscheinlich überwiegenden Bildung langer offener Ketten das Entstehen von komplizierteren ringförmigen Systemen nicht ausgeschlossen. Daher erscheint es wesentlich, durch eine möglichst weitgehende Veränderung der Versuchsbedingungen zu trachten, immer mehr experimentelles Material über den Verlauf dieser ebenso interessanten wie wichtigen Polymerisationsreaktion zu gewinnen.

---

[1]) Dostal, H. und Mark, H., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 299. Mark, H. und Raff, R., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 275. [2]) Dostal, H. und Mark, H., Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 54. Dostal, H., Mh. Chem. **67** (1935) 1; **67** (1935) 63. Breitenbach, J. W. und Rudorfer, H., Mh. Chem. **70** (1937) 37. Jorde, W., Mh. Chem. **70** (1937) 193.

1. Durchführung der Versuche und Ergebnisse der Messungen[1]).

In der vorliegenden Arbeit wurde vor allem darnach gestrebt, in Lösungen verschiedener Konzentration bei verschiedenen Temperaturen den Einfluß der Gefäßwandung sowie der Anwesenheit von Sauerstoff auf den Verlauf der Reaktionskurve zu untersuchen.

Hierbei wurde zunächst nur die gesamte polymerisierte Menge als Funktion der Zeit bestimmt; auf eine Fraktionierung der entstehenden Produkte soll erst später eingegangen werden.

Für die Feststellung der gesamten polymerisierten Substanz stehen im wesentlichen drei Methoden zur Verfügung:

1. Die direkte Wägung nach Abdestillation des verbleibenden Monomeren.

2. Die Bestimmung der Gesamtpolymerisation durch die Viscositätszunahme.

3. Die Verfolgung der Polymerisationsreaktion mit Hilfe der Molrefraktion.

Von diesen drei erwähnten Methoden erlaubt uns allerdings nur Methode 1, direkt aus dem Meßergebnis auf den Gehalt an polymerisierter Substanz in der Reaktionsmischung zu schließen. Bei Methode 2 und 3, die im Vergleich mit 1 zwar experimentell viel rascher durchführbar ist, muß jedoch eine Eichung mit Hilfe der Destillationsmethode vorgenommen werden. Der Vergleich bei mehreren derartigen Parallelbestimmungen ergab, daß zumindestens innerhalb der allerdings nicht besonders engen Fehlergrenzen aller drei Methoden das Ergebnis zur Bestimmung der gesamten zu einem bestimmten Zeitpunkt polymerisierten Stoffmenge brauchbar ist.

Als nächstes wurde der Einfluß des Luftsauerstoffs auf die Polymerisationsgeschwindigkeit seiner Größenordnung nach untersucht. Hierzu gelangten Parallelversuche mit einer Styrollösung 1 Mol Styrol auf 4 Mole Toluol unter Luft bzw. unter Stickstoff zur Durchführung.

Wenn auch der Stickstoff, der hierbei verwendet wurde, nicht absolut sauerstofffrei genannt werden kann, so war doch sicherlich die Konzentration an Sauerstoff um etwa zwei Zehnerpotenzen herabgesetzt. Es ist in der Literatur schon darauf hingewiesen worden, daß dem Sauerstoff ein beschleunigender Einfluß auf die Polymerisation des Styrols zukommt[2]), was wir in unseren Ver-

[1]) Bezüglich einer ausführlichen Darstellung der Versuche siehe auch: Jorde, W., Mh. Chem. **70** (1937) 193. [2]) Taylor, H. S. und Vernon, A. A., J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 2527.

suchen bestätigen konnten. Polymerisiert man Styrol in der angegebenen Konzentration bei 100° unter Stickstoff, so beträgt die Geschwindigkeit im gleichen Zeitpunkt der Reaktion nur etwa 40 bis 50% wie bei Anwesenheit von Luftsauerstoff.

Versuche in Reaktionsgefäßen aus verschiedenem Material (Thüringer Glas, Jenaer Glas, Quarzglas) zeigten keine außerhalb der Fehlergrenze liegenden Unterschiede in der Geschwindigkeit.

Es erschien uns ferner wichtig, den Beginn der Polymerisation mit möglichster Genauigkeit durchzumessen, um das eventuelle Vorhandensein einer Induktionsperiode feststellen und sie in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen untersuchen zu können. Die diesbezüglichen Beobachtungen wurden bei drei Temperaturen (80°, 100° und 120°) sowie bei verschiedenen Konzentrationen (1 : 4, 1 : 8, 1 : 16) durchgeführt. Aus ihnen sei nur jenes Zahlenmaterial wiedergegeben, das mit der Frage des Vorhandenseins einer Induktionsperiode zusammenhängt. Man findet es in den Tabellen 1, 2 und 3 und zwar bedeuten *t* die Reaktionsdauer in Stunden und *S* die Menge des gebildeten Polymeren in Prozenten des anfänglich vorhandenen Monostyrols in der Lösung. In den Kurven der Fig. 1 und 2 sind die Ergebnisse veranschaulicht. Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit wurde jede Messung doppelt durchgeführt; in der Tabelle 2 und 3 sind einige der gemessenen Parallelwerte enthalten. Man sieht aus dem Vergleich, daß zwar von einer exakten Reproduzierbarkeit nicht die Rede sein kann, daß aber immerhin die Parallelwerte nahe beieinander liegen.

a) Versuche mit einer Lösung von 1 Mol Styrol + 4 Mole Toluol bei 80°, 100° und 120°.

Tabelle 1.

80°		100°		120°	
t (Std.)	*S*	*t* (Std.)	*S*	*t* (Min.)	*S*
2	0·19	0·5	0·39	20	1·66
3	0·27	0·75	0·56	30	2·45
4	0·51	1·0	0·85	40	3·11
5	0·92	1·25	1·30	50	3·95
6	1·19	1·5	1·64	60	4·59
7	1·52	1·75	1·96	70	5·38
8	1·61	2·0	2·30	80	6·05
9	1·79	2·25	2·48	90	6·80
10	2·10	2·5	3·02		
11	2·30	2·75	3·50		
12	2·73	3·0	4·00		
13	2·93	3·5	4·57		
14	3·44	4·0	4·83		
15	3·59	4·5	5·45		
16	3·82	5·0	6·05		

Zur Veranschaulichung bringen wir von diesen drei Serien die graphische Darstellung (Fig. 1).

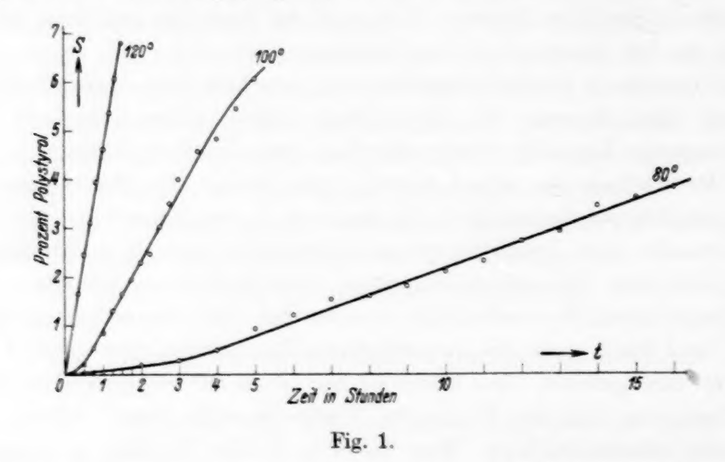


Fig. 1.

b) Versuche mit einer Lösung von 1 Mol Styrol + 8 bzw. 16 Mole Toluol bei einer Versuchstemperatur von 100·0° (Fig. 2).

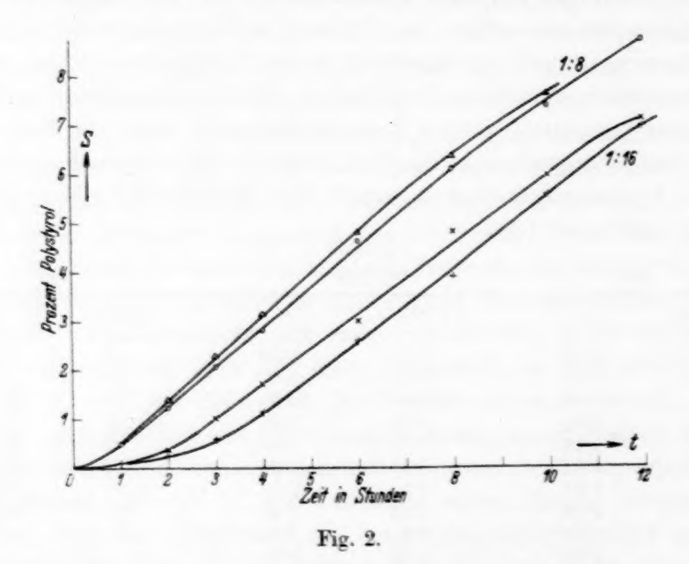


Fig. 2.

Bei den verdünnten Lösungen (1 : 8 und 1 : 16) wurden auch Viscositätsmessungen zur Bestimmung der Kettenlänge durchgeführt. In beiden Fällen ist ein geringes Anwachsen der Kettenlänge wäh-

Tabelle 2.
1 Mol Styrol + 8 Mole Toluol.

t	S	t	S
1	0·50	1	0·48
2	1·26	2	1·41
3	2·08	3	2·24
4	2·83	4	3·14
6	4·63	6	4·81
8	6·09	8	6·37
10	7·38	10	7·62
12	8·73		

Tabelle 3.
1 Mol Styrol + 16 Mole Toluol.

t	S	t	S
1	0· 1	1	0·09
2	0·26	2	0·37
3	0·69	3	1·03
4	1·16	4	1·73
6	2·60	6	2·99
8	3·90	8	4·82
10	5·58	10	5·98
12	6·96	12	7·10

rend der Versuchsdauer feststellbar und zwar bei der Lösung 1 : 8 von etwa 650 auf 800 und bei der Lösung 1 : 16 von rund 400 auf 500 Glieder.

Die mitgeteilten Zahlen und Kurven lassen erkennen, daß unter den hier gewählten Versuchsbedingungen, d. h. bei der Polymerisation von Styrol in Lösung unter nicht absolut sauerstofffreiem Stickstoff, teilweise eine geringe Induktionsperiode zu beobachten ist. Es hat den Anschein, daß diese bei zunehmender Verdünnung des polymerisierenden Gemisches länger und mit Ansteigen der Temperatur immer kürzer wird und schließlich unter entsprechenden Versuchsbedingungen z. B. im Hochvakuum auch vollständig verschwinden kann. Es wurde auch noch besonders geprüft, ob diese Induktionsperiode in irgendeiner Weise mit Temperaturschwankungen des Ölthermostaten in Zusammenhang stehen könnte, doch ergab sich, daß dies nicht der Fall ist. Um die Anfangspunkte verhältnismäßig genau bestimmen zu können, wurde mit relativ großen Einwaagen (15 bis 20 g) gearbeitet, so daß die Auswaage an Polystyrol auch bei den ersten Meßpunkten bereits die Größe zwischen 5 und 10 mg ausmachte — eine Gewichtsmenge, die mit ziemlicher Genauigkeit bestimmt werden konnte.

2. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Bei der Diskussion dieser Versuche möchten wir Gelegenheit nehmen, auch die Ergebnisse einer vor kurzem erschienenen Arbeit von G. V. Schulz und E. Husemann[1]) zu besprechen, die den gleichen Gegenstand behandelt und nicht in allen Punkten mit unseren Resultaten übereinstimmt. Die Autoren halten unsere Behandlungsweise der Polymerisationsreaktionen deswegen nicht den tatsäch-

[1]) Schulz, G. V. und Husemann, E., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 187.

lichen Verhältnissen für angemessen, weil wir die Stabilisierungsreaktion, d. h. die Überführung wachstumsfähiger Kettenmoleküle in gesättigte nicht in den Mittelpunkt unserer Überlegungen stellen, sondern bloß als einen der mitzuberücksichtigenden Effekte erwähnen.

In den seit einigen Jahren am I. Chemischen Institut der Universität Wien im Gange befindlichen Arbeiten[1]) wird versucht, das Gebiet der Polymerisationsreaktionen sowohl experimentell als auch theoretisch in systematischer Weise zu behandeln, wobei das Bestreben vorherrscht, alle in Frage kommenden Teil- und Nebenreaktionen, soweit es mathematisch durchführbar ist, in den Formelapparat zur Behandlung von Polymerisationsvorgängen einzubauen. Darunter befindet sich auch die Stabilisierungsreaktion[2]). Wenn man dann im Besitze allgemeiner Beziehungen ist, welche die einzelnen Teilvorgänge entsprechend berücksichtigen, läßt sich der Übergang zu einem bestimmten Spezialfall jederzeit ohne Schwierigkeiten vollziehen. Im Gegensatz hierzu greifen die genannten Autoren einen bestimmten Spezialfall heraus und behandeln ihn unter Zugrundelegung bestimmter, ihm besonders angepaßter Annahmen. Wir wollen durchaus nicht leugnen, daß in manchen Fällen die Stabilisierungsreaktion eine überwiegende Rolle spielt, möchten aber doch andererseits betonen, daß ebensogut Fälle vorkommen können, wo sie praktisch weniger hervortritt. Aus den von uns entwickelten Beziehungen lassen sich die für einen starken Einfluß der Abbruchreaktion geltenden ohne weiteres herleiten.

Im Hinblick auf die thermische Polymerisation von Styrol unterscheidet sich die Schulzsche Behandlung von der unsrigen dadurch, daß in dem einen Fall eine Induktionsperiode zu erwarten ist, im anderen Falle (G. V. Schulz) nicht. In der graphischen Darstellung, welche im allgemeinen bisher zur Wiedergabe der Versuchsergebnisse gewählt wurde — S-t-Kurven — erscheint die Induktionsperiode als anfängliche Aufwärtskrümmung. Nach einer früher entwickelten Beziehung[3])

$$S_0 = 2a/b^2,$$

nimmt die Endordinate dieser Aufwärtskrümmung proportional der reziproken Geschwindigkeit der Abbruchreaktion ab, so daß sich in der Grenze für unendlich rasche Abbruchreaktion das gänzliche

[1]) Dostal, H. und Mark, H., loc. cit. Dostal, H., loc. cit. [2]) Z. B.: Dostal, H. und Mark, H., Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 54; eingegangen am 22. 7. 1935. [3]) Dostal, H., Mh. Chem. **67** (1935) 63.

Fehlen einer Induktionsperiode aus dieser Formel ergibt. Bei endlicher Reaktionskonstante der Abbruchreaktion erhält man stets eine anfängliche Aufwärtskrümmung, doch kann diese sehr wohl so klein sein, daß sie sich der Beobachtung entzieht.

Der Sachverhalt läßt sich auch leicht anschaulich klarmachen: Bei einer normalen Kettenreaktion ergibt sich im Falle zeitlich gleichbleibender äußerer Bedingungen mit Notwendigkeit eine Induktionsperiode, deren Dauer gleich der mittleren Laufzeit einer individuellen Reaktionskette gesetzt werden kann. Hierbei darf allerdings diese mittlere Laufzeit nicht die gesamte Beobachtungszeit umfassen oder gar überschreiten. Wenn nun die mittlere Dauer eines individuellen Kettenwachstumsprozesses sehr kurz ist — etwa von der Größenordnung weniger Sekunden — dann kann die Induktionsperiode bei einer Versuchsanordnung, welche die erste Messung erst nach vielen Minuten gestattet, nicht zu Beobachtung gelangen.

Überblickt man das in der Literatur zugängliche Material, so findet man, daß Induktionsperioden gelegentlich beobachtet wurden, in anderen Fällen wieder nicht. Speziell beim Styrol treten solche z. B. beim Arbeiten in konzentrierten Lösungen unter Stickstoff oder im Hochvakuum nicht auf, wohl aber konnten sie bei den in der vorliegenden Arbeit gewählten Versuchsbedingungen wieder gefunden werden. In welcher Weise die Anwesenheit von Sauerstoff die individuelle Laufzeit einer Reaktionskette vergrößern kann, ist nicht bekannt. Vermutungen darüber wurden bereits geäußert. Es ist natürlich eine Frage, ob eine Induktionsperiode, wie sie hier mitgeteilt wurde, mit dem eigentlichen Reaktionsverlauf überhaupt etwas zu tun hat. Es ist möglich — wie es sich beim genaueren Studium anderer Kettenreaktionen ja auch ergeben hat —, daß eine Induktionsperiode bloß durch irgendeinen, vielleicht schwer vermeidbaren Sekundärprozeß hervorgerufen wird; auf alle Fälle aber scheint uns eine nähere Untersuchung dieser Erscheinung wichtig zu sein.

Wenn, was sehr häufig der Fall ist, eine die Verhältnisse erheblich mitbestimmende Abbruchreaktion vorhanden ist, dann entsteht die weitere Frage nach ihrer Ordnung. Wenn sich die mittlere Molekülgröße des gebildeten Polymeren während des Prozesses nicht ändert, dann kann man, wie SCHULZ in seiner ersten Arbeit[1]) bereits ausgeführt

[1]) SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379.

hat, auf eine ausschließlich bimolekulare Abbruchreaktion schließen. Allerdings scheint die gemachte Voraussetzung nur in gewisser Näherung zu gelten.

Die Daten, welche SCHULZ und HUSEMANN in Fig. 9 ihrer letzten Arbeit veröffentlichen, zeigen, daß eine wirklich exakte zeitliche Konstanz der mittleren Molekülgröße kaum behauptet werden kann. Wenn man nämlich bedenkt, daß die Ordinate der Zeit *t* nicht dem zur Zeit *t* gebildeten Reaktionsprodukt allein, sondern dem zwischen 0 und *t* entstehenden entspricht, dann ergeben sich folgende Zahlenverhältnisse (aus Tabelle 3 der genannten Arbeit; für die Temperatur 100·5°):

Umsatz %	$\overline{P}$	Zwischen dem Umsatz von %	$\overline{P'}$
1·67	1920		
		1·67— 3·09	1870
3·09	1900		
		3·09— 6·2	1900
6·2	1900		
		6·2 —15·2	1560
15·2	1700		
		15·2 —24·5	2090
24·5	1850		
		24·5 —48·4	2610
48·4	2220		
		48·4 —71·6	2530
71·6	2320		
		71·6 —81·3	3980
81·3	2520		
		81·3 —86·3	2700
86·3	2530		
		86·3 —94·0	— 960!!
94·3	2230		

Auch bei anderen Temperaturen ergeben sich ähnliche Zahlenverhältnisse. Es sei auch darauf hingewiesen, daß bei anderen Stoffen in der Literatur über eine erhebliche Veränderung des im Laufe der Reaktion im Mittel entstehenden Produktes berichtet wird[1]). Zur Entscheidung der Frage kann unter anderem auch die Konzentrationsabhängigkeit der bei der Polymerisation in Lösung erzielten Molekülgrößen herangezogen werden. Die unter sonst gleichen Bedingungen sich ergebende mittlere Molekülgröße ist nämlich der nullten oder ersten Potenz der Anfangskonzentration proportional,

1) WHITBY, G. S. und KATZ, M., J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1160.

je nachdem man eine bimolekulare oder monomolekulare Abbruchreaktion vor sich hat. Aus den in dieser Arbeit mitgeteilten Versuchsergebnissen findet man weder das eine noch das andere. Vielmehr ist bei doppelter Anfangskonzentration etwa die 1·5fache Molekülgröße festgestellt worden. Es scheint daher, daß unter den gegebenen experimentellen Verhältnissen entweder mehrere Abbruchreaktionen nebeneinander im Spiel waren, die eine monomolekular, die andere bimolekular, oder daß die Abbruchreaktion heterogen vor sich geht und weder rein monomolekular noch rein bimolekular verläuft. Hinsichtlich des möglichen Mechanismus einer bimolekularen Abbruchreaktion sei auf die schon von STAUDINGER und STEINHOFER[1]) angegebene Möglichkeit hingewiesen.

Wir möchten nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. H. MARK für die Anregung und liebenswürdige Förderung dieser Arbeit unseren ergebensten Dank auszusprechen.

[1]) STAUDINGER, H. und STEINHOFER, A., Liebigs Ann. Chem. 517 (1935) 35.

Wien, I. Chemisches Universitätslaboratorium.

Über die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung einiger Pentensäureester.

Von

Edmund Schjånberg.

(Eingegangen am 10. 3. 37.)

Die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung einiger Valeriansäure- und Pentensäureester wird bestimmt. Es wird festgestellt, daß, wie auch früher gezeigt wurde, die Alkoholkomponente einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung der Ester ausübt. Auch das Acylradikal hat einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit, indem die Ester $\alpha\beta$-ungesättigter Säuren langsamer verseift werden als ihre gesättigten Analoga, während das gegensätzliche Verhalten bei den Estern der $\beta\gamma$- und $\gamma\delta$-ungesättigten Säuren vorhanden ist.

Aus den Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstanten werden die Aktivierungsenergien und die Aktionskonstanten bestimmt. Diese Größen sind bei den Propylidenessigsäure-estern von denen der Valeriansäureester sehr verschieden, während sie bei den $\beta\gamma$- und $\gamma\delta$-ungesättigten Estern von denen der Valeriansäureester sehr wenig verschieden sind. Bei den normalen und Isoestern sind die Aktivierungsenergien und die Aktionskonstanten temperaturunabhängig und praktisch gleich. Die Aktionskonstanten dieser Ester sind von denen der sekundären Ester verschieden. Bei den letztgenannten Estern liegt in den Aktivierungsenergien und den Aktionskonstanten eine deutliche Temperaturabhängigkeit vor.

Die Geschwindigkeitskonstanten.

Die Ester wurden aus den Säuren und Alkoholen mit konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator unter gleichzeitiger Erwärmung dargestellt[1]). Zur Durchführung der alkalischen Verseifung wurde die früher beschriebene Methodik verwendet[2]). In Tabelle 1 sind die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten nebst ihren mittleren Fehlern angeführt, die nach $E = \pm\sqrt{\frac{[\Delta_i]^2}{n(n-1)}}$ berechnet sind. Die Konstanten sind bei den drei Temperaturen 0·1°, 20·0° und 40·0° bestimmt.

Aus der Tabelle 1 geht hervor, daß eine Verlängerung der Kohlenstoffkette in dem Alkylradikal des Alkohols die Geschwindigkeit etwas herabsetzt, was ich schon früher bei den Crotonsäureestern gefunden habe[3]). Die größte Herabsetzung erhält man, wenn die Alkylkette in α-Stellung zur Hydroxylgruppe des Alkohols verzweigt ist.

[1]) Die bestimmten physikalischen Konstanten siehe: Schjånberg, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 274. [2]) Schjånberg, Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 465. [3]) Loc. cit.

Tabelle 1.

Substanz	$k_{0\cdot1°}$	$k_{20\cdot0°}$	$k_{40\cdot0°}$
Valeriansäure-äthylester	0·609 ± 0·004	2·33 ± 0·01	7·51 ± 0·08
Valeriansäure-propylester	0·514 ± 0·004	1·95 ± 0·01	6·16 ± 0·05
Valeriansäure-butylester	0·445 ± 0·008	1·65 ± 0·04	5·15 ± 0·06
Valeriansäure-isobutylester	0·400 ± 0·006	1·44 ± 0·03	4·38 ± 0·03
Valeriansäure-sek. propylester	0·135 ± 0·002	0·487 ± 0·004	1·57 ± 0·01
Valeriansäure-sek. butylester	0·0728 ± 0·0009	0·253 ± 0·003	0·832 ± 0·006
Allylessigsäure-äthylester	0·847 ± 0·006	3·35 ± 0·03	11·03 ± 0·05
Allylessigsäure-propylester	0·728 ± 0·004	2·74 ± 0·01	8·87 ± 0·06
Allylessigsäure-butylester	0·715 ± 0·005	2·67 ± 0·04	8·56 ± 0·05
Allylessigsäure-isobutylester	0·608 ± 0·008	2·16 ± 0·03	6·75 ± 0·05
Allylessigsäure-sek. propylester	0·197 ± 0·001	0·712 ± 0·003	2·28 ± 0·03
Allylessigsäure-sek. butylester	0·111 ± 0·001	0·390 ± 0·004	1·31 ± 0·04
β-Äthylidenpropionsäure-äthylester	2·27 ± 0·01	8·25 ± 0·03	
β-Äthylidenpropionsäure-propylester	1·94 ± 0·03	7·03 ± 0·04	
β-Äthylidenpropionsäure-butylester	1·75 ± 0·02	6·09 ± 0·04	
β-Äthylidenpropionsäure-isobutylester	1·55 ± 0·02	5·34 ± 0·04	
β-Äthylidenpropionsäure-sek. propylester	0·521 ± 0·003	1·88 ± 0·01	5·90 ± 0·02
β-Äthylidenpropionsäure-sek. butylester	0·305 ± 0·005	1·04 ± 0·02	3·35 ± 0·03
Propylidenessigsäure-äthylester	0·105 ± 0·001	0·568 ± 0·002	2·38 ± 0·03
Propylidenessigsäure-propylester	0·0905 ± 0·0009	0·478 ± 0·008	1·96 ± 0·04
Propylidenessigsäure-butylester	0·0852 ± 0·0006	0·452 ± 0·006	1·85 ± 0·06
Propylidenessigsäure-isobutylester	0·0794 ± 0·0006	0·401 ± 0·005	1·62 ± 0·03
Propylidenessigsäure-sek. propylester	0·0285 ± 0·0004	0·141 ± 0·002	0·635 ± 0·004
Propylidenessigsäure-sek. butylester	0·0158 ± 0·0002	0·0750 ± 0·0004	0·338 ± 0·005

Aus der Tabelle geht außerdem hervor, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Ester der ungesättigten Säuren verschieden von ihren gesättigten Analogen sind. Eine $\alpha\beta$-Doppelbindung zur Carboxylgruppe hat denselben Effekt, welchen ich in der früheren Arbeit zeigte. Die $\alpha\beta$-ungesättigten Ester werden langsamer verseift als die entsprechenden gesättigten. Aus den Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen sieht man auch, daß die Temperatur-

abhängigkeit der gesättigten Ester eine andere ist als die, die man bei den $\alpha\beta$-ungesättigten Estern findet. Dieses wird noch deutlicher, wenn man die Aktivierungsenergien und die Aktionskonstanten berechnet (siehe später).

Die Ester der Valeriansäure und die der Allylessigsäure werden ungefähr mit derselben Geschwindigkeit verseift. Man sollte daher erwarten, daß die Ester der β-Äthylidenpropionsäure eine Stellung zwischen den Estern der Propylidenessigsäure und den der Allylessigsäure einnehmen sollten. Das ist indessen nicht der Fall. Diese Ester werden ungefähr viermal so schnell verseift als die der Valeriansäure, also beinahe zwanzigmal so schnell als die Ester der Propylidenessigsäure.

Da bisweilen bei der alkalischen Verseifung angenommen wird, daß die Säurestärke maßgebend ist[1]), kann es von Interesse sein, die Dissoziationskonstanten K der den Estern zugrunde liegenden Carbonsäuren mit den Geschwindigkeitskonstanten der Esterverseifung zu vergleichen. Die Konstanten der Äthylester (k_{20}) und die Dissoziationskonstanten entsprechender Säuren (K) sind in Tabelle 2 eingesetzt. Als Vergleichsmaterial habe ich die Meßergebnisse bei den Äthylestern der Propion- und Acrylsäuren von WILLIAMS und SUDBOROUGH[2]) gewählt.

Tabelle 2[3]).

Substanz	k_{20}	$K \cdot 10^5$
Propionsäure-äthylester	5·44	1·4[4])
Acrylsäure-äthylester	5·78	5·6[5])
Buttersäure-äthylester	2·39[7])	1·5[5])
Crotonsäure-äthylester	0·599[7])	2·03[6])
Valeriansäure-äthylester	2·33	1·6[5])
Propylidenessigsäure-äthylester	0·568	2·02[6])
β-Äthylidenpropionsäure-äthylester	8·25	3·11[6])
Allylessigsäure-äthylester	3·35	2·10[6])

Nach WILLIAMS und SUDBOROUGH[8]) wird der Acrylsäureester alkalisch etwas rascher verseift als der Propionsäureester, weil die

[1]) Siehe u. a.: SKRABAL und STOCKMAIR, Mh. Chem. **63** (1933) 244. WILLIAMS und SUDBOROUGH, J. chem. Soc. London **101** (1912) 412. OLSSON, Z. physik. Chem. (A) **133** (1928) 233. [2]) WILLIAMS und SUDBOROUGH, loc. cit. [3]) Vgl. SKRABAL und STOCKMAIR, loc. cit. [4]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen. 5. Aufl. Eg. II. Berlin 1931. S. 1078. [5]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen. 5. Aufl. Hw. II. Berlin 1923. S. 1120. [6]) IVES, LINSTEAD und RILEY, J. chem. Soc. London **1933**, 561. [7]) SCHJÅNBERG, loc. cit. [8]) WILLIAMS und SUDBOROUGH, loc. cit.

Acrylsäure wesentlich stärker sauer ist als die Propionsäure. Die Zunahme der Säurestärke bei Buttersäure—Crotonsäure und bei Valeriansäure — Propylidenessigsäure reicht nicht aus, um die Konstanten k_{20} der ungesättigten Ester größer zu machen als die der gesättigten Ester. Nach den großen Geschwindigkeitskonstanten der β-Äthylidenpropionsäure-ester zu urteilen, sollte man annehmen, daß die Dissoziationskonstante dieser Säure groß wäre. Das ist auch der Fall, obgleich die Differenz zwischen der Dissoziationskonstante K der Valeriansäure und der der β-Äthylidenpropionsäure kaum die große Zunahme in k_{20} erklären kann.

Die Dissoziationskonstante der Propylidenessigsäure ist genau so groß wie die der Allylessigsäure. Wäre jetzt die Säurestärke allein bei der alkalischen Verseifung maßgebend, sollte man dieselbe Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung der Allylessigsäure-ester wie die der Propylidenessigsäure-ester erwarten. Das ist aber nicht der Fall. Die Ester der Allylessigsäure werden viel rascher verseift. Sie werden etwas rascher verseift als die der Valeriansäure, was mit der Tatsache gut im Einklang steht, daß einer größeren Dissoziationskonstante der in den Ester eingehenden Säure eine größere Verseifungsgeschwindigkeit entspricht.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß bei $\alpha\beta$-ungesättigten Estern die konstitutiven Einflüsse bei der Esterverseifung stärker sind als die Säurewirkung der Esterkomponente (außer bei den Acrylsäureestern). Bei den $\beta\gamma$- und $\gamma\delta$-ungesättigten Estern gehen die Verseifungsgeschwindigkeiten und die Dissoziationskonstanten der in die Ester eingetretenen Säuren parallel.

Das Verhalten bei der Verseifung dieser Ester ist analog dem, das SUDBOROUGH und THOMAS[1]) bei der Veresterung mit Methylalkohol der entsprechenden Säuren fanden. Die Veresterungskonstanten sind für Valeriansäure[2]) 53·5, für Allylessigsäure 19·94, für β-Äthylidenpropionsäure 37·1 und für Propylidenessigsäure 0·746. Eine Doppelbindung in $\alpha\beta$-Stellung zur Carboxylgruppe übt also einen starken verzögernden Einfluß auf die Esterbildung aus. Die $\gamma\delta$-ungesättigte Säure wird etwas schwerer esterifiziert als die $\beta\gamma$-ungesättigte Säure, während die entsprechende gesättigte Säure leichter als die drei ungesättigten esterifiziert wird. Das letztgenannte steht

1) SUDBOROUGH und THOMAS, J. chem. Soc. London **91** (1907) 1033.
2) SUDBOROUGH und GITTINS, J. chem. Soc. London **93** (1908) 210.

im Gegensatz dazu, daß die Valeriansäureester langsamer als die Allylessigsäure- und β-Äthylidenpropionsäure-ester verseift werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wird durch die Gleichung $k = \alpha \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$ ausgedrückt, wo q die Aktivierungsenergie in kcal, α die sogenannte Aktionskonstante und R die Gaskonstante bedeuten. k war bei 0·1°, 20·0° und 40·0° bestimmt. q und α werden für die Temperaturintervalle 0°/20° und 20°/40° berechnet. Die Tabelle 3 enthält diese mit ihren mittleren Fehlern, die mittels der mittleren Fehler von k berechnet sind.

Was zuerst die Temperaturabhängigkeit von q und α betrifft, so zeigt sich, daß eine deutliche Temperaturabhängigkeit in q und α bei sämtlichen sekundären Estern vorhanden ist. So war es auch bei den sekundären Estern der Buttersäure und der Crotonsäure. Dasselbe fand Hückel[1]) bei seinen Berechnungen von q und α für die sekundären Propyl- und Butylester der Essigsäure. Der Gang in q und α mit der Temperatur scheint also reell zu sein, und vermutlich gilt die Formel von Arrhenius hier nicht. Dies kann möglicherweise darauf beruhen, daß entweder dem Reaktionsereignis eine gewisse Orientierung der reagierenden Moleküle vorausgehen muß, oder daß die sekundären Ester mit veränderter Temperatur verschiedene Formen annehmen können.

Die Ursache der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit der sekundären Ester ist hauptsächlich einer Abnahme der Aktionskonstante zuzuschreiben. Dasselbe fand ich bei meinen früheren Untersuchungen[2]).

Bei den Estern der Crotonsäure zeigte ich, daß die Ursache für die Herabsetzung der Geschwindigkeit, die die $\alpha\beta$-Doppelbindung verursachte, daher kam, daß die Aktivierungsenergie etwa 2 kcal größer und die Aktionskonstante sogar 1 Zehnerpotenz größer ist als bei der Buttersäure. Bei den Propylidenessigsäure-estern ist im großen und ganzen das Verhältnis dasselbe. Diese Ester haben eine Aktivierungsenergie und eine Aktionskonstante, die etwa 2·5 kcal bzw. 20- bis 30mal größer sind als die entsprechenden Größen der Valeriansäureester.

---

[1]) Hückel, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 1521. [2]) Loc. cit.

Tabelle 3.

Substanz	$q_{0°/20°}$	$q_{20°/40°}$	$\alpha_{0°/20°}$	$\alpha_{20°/40°}$
Valeriansäure-äthylester	10·7 ± 0·1	10·7 ± 0·1	0·023 ± 0·003	0·021 ± 0·004
Valeriansäure-propylester	10·7 ± 0·1	10·5 ± 0·1	0·017 ± 0·002	0·013 ± 0·002
Valeriansäure-butylester	10·5 ± 0·2	10·4 ± 0·2	0·011 ± 0·005	0·009 ± 0·004
Valeriansäure-isobutylester	10·2 ± 0·2	10·2 ± 0·2	0·006 ± 0·002	0·005 ± 0·001
Valeriansäure-sek. propylester	10·2 ± 0·1	10·7 ± 0·1	0·0022 ± 0·0005	0·0044 ± 0·0007
Valeriansäure-sek. butylester	10·0 ± 0·1	10·8 ± 0·1	0·0007 ± 0·0002	0·0031 ± 0·0007
Allylessigsäure-äthylester	11·0 ± 0·1	10·9 ± 0·1	0·053 ± 0·008	0·042 ± 0·006
Allylessigsäure-propylester	10·6 ± 0·1	10·7 ± 0·1	0·022 ± 0·002	0·027 ± 0·003
Allylessigsäure-butylester	10·5 ± 0·1	10·6 ± 0·1	0·019 ± 0·002	0·022 ± 0·002
Allylessigsäure-isobutylester	10·1 ± 0·2	10·4 ± 0·1	0·008 ± 0·002	0·012 ± 0·003
Allylessigsäure-sek. propylester	10·3 ± 0·1	10·6 ± 0·1	0·0033 ± 0·0003	0·006 ± 0·001
Allylessigsäure-sek. butylester	10·0 ± 0·1	11·0 ± 0·3	0·0012 ± 0·0002	0·007 ± 0·003
β-Äthylidenpropionsäure-äthylester	10·3 ± 0·1	—	0·041 ± 0·003	
β-Äthylidenpropionsäure-propylester	10·3 ± 0·1	—	0·033 ± 0·007	
β-Äthylidenpropionsäure-butylester	10·0 ± 0·1	—	0·017 ± 0·003	
β-Äthylidenpropionsäure-isobutylester	9·9 ± 0·1	—	0·013 ± 0·005	
β-Äthylidenpropionsäure-sek. propylester	10·2 ± 0·1	10·4 ± 0·1	0·008 ± 0·001	0·011 ± 0·001
β-Äthylidenpropionsäure-sek. butylester	9·8 ± 0·2	10·7 ± 0·2	0·0021 ± 0·0008	0·009 ± 0·003
Propylidenessigsäure-äthylester	13·5 ± 0·1	13·1 ± 0·1	0·9 ± 0·1	0·31 ± 0·07
Propylidenessigsäure-propylester	13·3 ± 0·2	12·9 ± 0·2	0·4 ± 0·1	0·19 ± 0·07
Propylidenessigsäure-butylester	13·3 ± 0·1	12·8 ± 0·3	0·4 ± 0·1	0·17 ± 0·08
Propylidenessigsäure-isobutylester	12·9 ± 0·1	12·7 ± 0·2	0·18 ± 0·04	0·13 ± 0·04
Propylidenessigsäure-sek. propylester	12·8 ± 0·2	13·7 ± 0·1	0·05 ± 0·01	0·24 ± 0·06
Propylidenessigsäure-sek. butylester	12·4 ± 0·1	13·7 ± 0·1	0·015 ± 0·003	0·13 ± 0·03

Daß die Ester der β-Äthylidenpropionsäure rascher verseift werden als die der Valeriansäure, scheint von einer geringen Herabsetzung der Aktivierungsenergie abzuhängen.

Zusammenfassend kann man also sagen:

1. Bei den sekundären Estern liegt eine ersichtliche Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie und der Aktionskonstante vor.

2. Durch Änderung der Alkoholkomponente z. B. α-Verzweigung der Kohlenstoffkette wird die Aktionskonstante um etwa 1 Zehnerpotenz verkleinert, was zu einer kleineren Verseifungsgeschwindigkeit führt.

3. Durch Änderung im Acylradikal z. B. eine Doppelbindung, die in verschiedenen Stellungen steht, wird hauptsächlich die Aktivierungsenergie verändert. Die Doppelbindung in $\alpha\beta$-Stellung zur Carboxylgruppe erhöht diese um etwa 2·5 kcal. Diese Erhöhung setzt die Verseifungsgeschwindigkeit herab. Doch wird diese Herabsetzung geringer als erwartet, weil gleichzeitig α erhöht wird. Die Doppelbindung in $\beta\gamma$-Stellung setzt die Aktivierungsenergie herab, und folglich wird die Verseifungsgeschwindigkeit größer. Die Doppelbindung in $\gamma\delta$-Stellung hat eine sehr kleine Wirkung sowohl auf die Aktivierungsenergie, wie auf die Aktionskonstante und auf die Verseifungsgeschwindigkeit.

Lund, Chemisches Institut der Universität.

Die Hydrierungswärmen einiger ungesättigter Ester.

Von

Edmund Schjånberg.

(Eingegangen am 10. 3. 37.)

Die Hydrierungswärmen einiger Ester der Crotonsäure und dreier Pentensäuren werden aus den Verbrennungswärmen dieser Verbindungen und denen der entsprechenden gesättigten auf gewöhnliche Weise berechnet. Erst wenn die $(C=C)$-Bindung in der $\gamma\delta$-Stellung zu der Carboxylgruppe steht, erhält man eine Hydrierungswärme, die im Einklang mit den bei der Hydrierung gewöhnlicher Doppelbindungen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen beobachteten Werten steht. Die $(C=C)$-Bindung und die Carbonylbindung wirken bei $\gamma\delta$-ungesättigten Estern nicht aufeinander ein.

Eine Arbeit von HILTNER über „Affinität und Wärmetönung der Hydrierung von Kohlenstoff—Kohlenstoff-Doppelbindungen" wird kritisiert, und es wird gezeigt, daß die aus dem Redoxpotential für das System Crotonsäureester—Buttersäureester berechnete Affinität mit sehr großer Wahrscheinlichkeit falsch ist. Es gibt keine Beweise dafür, daß die gemessenen Redoxsysteme reversibel sind, und also auch nicht dafür, daß die gemessenen Potentiale als wirkliche Redoxpotentiale aufzufassen sind. Die von HILTNER bestimmten Verbrennungswärmen sind mit Sicherheit falsch und darum auch die aus diesen berechneten Hydrierungswärmen.

Die Möglichkeit, die Hydrierungswärmen bei verschiedenen organischen Verbindungen zu vergleichen, ist fast ausschließlich in dem Vergleich der aus den Verbrennungswärmen erhaltenen Werte gegeben. Elektrochemisch können die Hydrierungswärmen auch bestimmt werden, wenn ein reversibles System aufgebaut werden kann, das ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen zwei definierten Oxydationsstufen repräsentiert. Wenn für dieses Redoxsystem, dessen Redoxprozeß durch einen Austausch von Wasserstoffatomen erfolgt, die Elektrodenpotentiale, bezogen auf eine Wasserstoffelektrode unter einem Druck von 1 Atm. und mit gleichem p_H, sowohl in der Elektrodenflüssigkeit als in der Redoxlösung bestimmt werden, kann die Wärmetönung für den Redoxprozeß d. h. die Hydrierungswärme berechnet werden, wenn außer dem Potential E nur der Temperaturkoeffizient dE/dT bestimmt worden ist.

Im allgemeinen ist es bei organischen Redoxsystemen die Reaktionsgeschwindigkeit des Systems, die für die Einstellungsgeschwindigkeit am Elektrodenmaterial entscheidend ist. Um die Trägheit der Einstellung dieses Gleichgewichtspotentials aufzuheben, kann man z. B. entweder ein Hilfssystem mit größerer Reaktionsgeschwindigkeit

oder ein katalysierendes Enzym hinzufügen oder eine Änderung des Elektrodenmaterials in der Redoxlösung vornehmen. HILTNER[1]) verwendete diese letzte Methode, indem er palladiniertes Platin als Elektrode verwendete.

Er untersuchte z. B. die Redoxsysteme Crotonsäureester – Buttersäureester. Aus den Messungen berechnete er dann die Affinität A des reversiblen Redoxprozesses:

$$\text{Crotonsäureester} + H_2 \rightleftarrows \text{Buttersäureester}$$

und verglich diese mit der aus den von ihm bestimmten Verbrennungswärmen erhaltenen Hydrierungswärme U. Es ergibt sich dann, daß ein wesentlich höherer dE/dT-Wert, als er ihn aus Messungen bei 0° und 25° fand, vorhanden sein müßte. dE/dT müßte außerdem positiv und sehr verschieden bei den verschiedenen Systemen sein. Dies ist sehr unwahrscheinlich, weil man unter den bisher untersuchten organischen Redoxsystemen noch keines gefunden hat, das einen positiven Wert von dE/dT hat. Die Temperaturkoeffizienten sind alle negativ und etwa 0·0007[2]). HILTNER selbst vermutet eine Verschiebung des Redoxpotentials nach positiven Werten hin, die daher kommt, daß die Dehydrierung der Buttersäureester bzw. Hydrozimtsäureester sehr träge verläuft.

Daß das gemessene Potential wirklich als ein Redoxpotential aufzufassen ist, hat indessen HILTNER nicht nachgewiesen. Von besonderem Interesse wäre eine Untersuchung, die die Frage nach der Reversibilität des Prozesses aufgeklärt hätte. Ein reproduziertes Potential ist an und für sich keine Garantie dafür, daß es der Ausdruck für einen reversiblen Redoxprozeß ist. Unter anderen muß das Potential nur vom Verhältnis der Konzentration der Redoxkomponenten und nicht von der absoluten Konzentration derselben abhängen. Eine weitere Forderung an das Potential eines Redoxsystems ist, daß es von der Menge des Katalysators unabhängig ist, der für die Aktivierung des Systems verwendet wird. Nichts von diesem hat, nach der Abhandlung zu urteilen, HILTNER geprüft. Unklar ist auch, auf welche Elektrode die Elektrodenpotentiale bezogen sind.

Die von HILTNER bestimmten Redoxpotentiale sind also schwerlich richtig. Seine Verbrennungswärmen aber, die er für die Be-

[1]) HILTNER, Z. physik. Chem. (A) **158** (1932) 398. [2]) Vgl. u. a.: BIILMANN, Ann. Chim. (9) **15** (1921) 109. CONANT und FIESER, J. Amer. chem. Soc. **45** (1924) 2194. LEHMANN, Diss. Lund 1930. HOLST, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 1; (A) **175** (1935) 99.

stimmung der Hydrierungswärmen verwendet hat, sind nach meinen Versuchen zu schließen, vollkommen falsch.

Die Verbrennungswärme ist im allgemeinen eine additive Eigenschaft und nimmt in homologen Reihen von Glied zu Glied im Mittel um 156 kcal pro CH_2 zu. Berechnet man aus den Verbrennungswärmen der Äthyl-, Propyl- und Butylester der vier Säuren, die HILTNER untersucht hat, die Verbrennungswärme der CH_2-Gruppe, so erhält man folgende Tabelle 1.

Tabelle 1.

Ester	Crotonsäure		Buttersäure	
	kcal/Mol	ΔCH_2	kcal/Mol	ΔCH_2
Äthyl	754·6		822·9	
		157·4		155·1
Propyl	912		978	
		193		171
Butyl	1105		1149	

Ester	Zimtsäure		Hydrozimtsäure	
	kcal/Mol	ΔCH_2	kcal/Mol	ΔCH_2
Äthyl	1364		1405	
		149		158
Propyl	1513		1563	
		139·5		140
Butyl	1652·5		1703	

Bei diesen Substanzen liegen keine konstitutiven Einflüsse vor, die diese variablen Differenzen erklären könnten. Die Verbrennungswärmen müssen falsch sein, was auch bestätigt wird durch einen Vergleich mit den von mir bei den Crotonsäure- und Buttersäureestern bestimmten Werten (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Ester	Crotonsäure[1])		Buttersäure[2])	
	kcal/Mol	ΔCH_2	kcal/Mol	ΔCH_2
Äthyl	805·2		845·9	
		156·4		156·0
Propyl	961·6		1001·9	
		156·1		155·9
Butyl	1117·7		1157·8	

Die Verbrennungswärmen der Ester der Zimtsäure und Hydrozimtsäure dürften daher auch falsch sein.

Die aus diesen fehlerhaften Verbrennungswärmen berechneten Hydrierungswärmen zeigen sehr eigentümliche Verhältnisse, indem

[1]) SCHJÅNBERG, Z. physik. Chem. **175** (1936) 342. [2]) SCHJÅNBERG, Z. physik. Chem. **172** (1935) 197.

z. B. die Hydrierungswärme des Äthylcrotonats 0 kcal beträgt, während sie bei Butylcrotonat 24 kcal wird. Dies muß falsch sein.

Tabelle 3 enthält die Hydrierungswärmen in kcal, die man mit meinen Verbrennungswärmen einiger Crotonsäure- und Pentensäureester erhält.

Tabelle 3[1]).

Ester	Crotonsäure	Propyliden-essigsäure	β-Äthyliden-propionsäure	Allyl-essigsäure
Wasserstoff[2])	—	28·1	30·9	31·9
Äthyl	27·7	26·0	28·0	29·1
Propyl	28·1	28·1	30·3	31·9
Butyl	28·3	28·6	30·3	31·7
Isobutyl	29·5	27·5	29·7	31·7
Sek. Propyl	26·8	26·4	28·6	30·8
Sek. Butyl	27·6	27·7	29·4	30·7

Der früher bei der Spaltungsenergie der $(C=C)$-Bindung in den homologen Reihen beobachtete Gang wird natürlich hier wiedergefunden und auch der Gang, der auf die Stellung der Doppelbindung zurückgeht. Die kleinste Hydrierungswärme hat man, wenn bei der Hydrierung ein konjugiertes System aufgehoben wird, also bei der Hydrierung der $\alpha\beta$-ungesättigten Ester. Die Hydrierungswärmen, die man bei $\gamma\delta$-ungesättigten Estern findet, stehen gut im Einklang mit denen, die man bei Äthylen direkt calorimetrisch bestimmt oder aus Gleichgewichtsbestimmungen bei hohen Temperaturen findet (32·6 bzw. 31·8 kcal)[3]). WARTENBERG und KRAUSE[4]) bestimmten die Hydrierungswärme von Äthylen mit kolloider Platinlösung nach SKITA zu 30·6 kcal.

Diese Resultate liefern wieder eine Stütze dafür, daß eine $\gamma\delta$-Doppelbindung als eine isolierte Doppelbindung betrachtet werden kann. Eine Wirkung zwischen dieser und der Carbonylbindung liegt nicht vor.

[1]) SCHJÅNBERG, Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 342; (A) **178** (1937) 274. Die Hydrierungswärmen sind aus den Verbrennungswärmen der gasförmigen Substanzen bei konstantem Druck berechnet. Als Bildungswärme des Wassers ist 68·4 kcal verwendet worden. [2]) Nicht für den Gaszustand korrigiert. [3]) KISTIAKOWSKY, ROMEYN jr., RUHOFF, SMITH und VAUGHAN, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 65. [4]) WARTENBERG und KRAUSE, Z. physik. Chem. (A) **151** (1930) 105.

Lund, Chemisches Institut der Universität.

Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd.

5. Mitteilung. Über die Löslichkeit anorganischer Substanzen in verflüssigtem Schwefeldioxyd.

Von

Gerhart Jander und **Werner Ruppolt.**

(Eingegangen am 6. 4. 37.)

Es wird ein kurzer Überblick über die Hauptcharakteristika der Chemie der in flüssigem Schwefeldioxyd löslichen Substanzen gegeben. Sodann werden quantitative Angaben über die Löslichkeiten von 80 bis 90 verschiedenen, hauptsächlich anorganischen Verbindungen (Salzen) mitgeteilt. Einige besondere Merkmale dieser Schwefeldioxydlösungen werden ausführlicher diskutiert.

1. Vorbemerkungen und Zusammenhang der Untersuchungen.

Flüssiges Schwefeldioxyd ist für anorganische und organische Substanzen ein gutes Lösungsmittel[1]). Die Lösungen leiten häufig den elektrischen Strom, während verflüssigtes, reines Schwefeldioxyd nur eine äußerst geringe Eigenleitfähigkeit besitzt. Die gelösten Stoffe liegen also — wie in Wasser — mehr oder weniger weitgehend dissoziiert vor. In vier vorhergehenden Publikationen[2]) wurde von uns die Chemie der in verflüssigtem Schwefeldioxyd gelösten Stoffe entwickelt und verglichen mit der Chemie der in Wasser und in verflüssigtem Ammoniak gelösten Substanzen. Hierbei wurden die Dissoziationsschemen der drei Lösungsmittel, welche die geringe Eigenleitfähigkeit versinnbildlichen, und die sich daraus für die Chemie der in ihnen gelösten Stoffe ergebenden Schlußfolgerungen den Darlegungen und Experimentaluntersuchungen zugrunde gelegt:

$$2H_2O \rightleftarrows (H \cdot H_2O)^+ + (OH)^- \rightleftarrows (H_3O)^+ + (OH)^-$$
$$2H_3N \rightleftarrows (H \cdot H_3N)^+ + (NH_2)^- \rightleftarrows (H_4N)^+ + (NH_2)^-$$
$$2SO_2 \rightleftarrows (SO)^{2+} + (O \cdot SO_2)^{2-} \rightleftarrows (SO)^{2+} + (SO_3)^{2-}.$$

Es konnte nun in der Tat gezeigt werden, daß die Thionylverbindungen, welche wie Thionylchlorid, Thionylbromid, Thionyl-

---

[1]) Walden, P. und Centnerszwer, M., Ber. dtsch. chem. Ges. **32** (1899) 2862. Z. anorg. allg. Chem. **30** (1902) 145. Z. physik. Chem. **42** (1903) 432.

[2]) Jander, G. und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 57. Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 251. Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937) 405. Die 4. Mitteilung erscheint im 232. Bande (1937) der Z. anorg. allg. Chem.

rhodanid, Thionylacetat u. a. m. in verflüssigtem Schwefeldioxyd gelöst doppelt positive Thionylionen $(SO)^{2+}$ abspalten, in diesem Lösungsmittel dieselbe Rolle spielen wie die H^+-Ionen abspaltenden Säuren in Wasser; sie sind also „säurenanaloge" Substanzen. Ebenso konnte gezeigt werden, daß die Verbindungen, welche wie die Alkalisulfite, die nichtsubstituierten und substituierten Ammoniumsulfite u. a. m. in Schwefeldioxyd gelöst doppelt negative Sulfitionen $(SO_3)^{2-}$ abspalten, in diesem Lösungsmittel die gleiche Rolle spielen wie die OH^--Ionen abspaltenden Basen in Wasser; sie sind demnach „basenanaloge" Substanzen. Es ergab sich also ein „Sulfitosystem" der Verbindungen, welche sich in verflüssigtem Schwefeldioxyd zueinander verhalten wie Säuren, Basen und Salze in Wasser, und es konnten demgemäß auch zahlreiche „neutralisationenanaloge" Reaktionen beobachtet werden von der Art der Reaktion:

$$Cs_2SO_3 + SOCl_2 = 2CsCl + 2SO_2$$
$$SO_3^{2-} + SO^{2+} \rightleftarrows 2SO_2$$

vergleichbar:

$$2Cs(OH) + 2HCl = 2CsCl + 2H_2O$$

in Wasser.

Weiterhin wurde die Stoffklasse der Thionyl-diammonium-Sulfite aufgefunden, die bei der Einwirkung von Ammoniak oder substituierten primären, sekundären und tertiären Aminen auf Schwefeldioxyd entstehen und die in diesem Lösungsmittel „basenanaloge" Stoffe sind, da sie SO_3^{2-}-Ionen abspalten. Sie bilden daher auch mit „säurenanalogen" Schwefeldioxydlösungen zahlreiche Salze. Ammoniak und die Amine verhalten sich also dem Lösungsmittel Schwefeldioxyd gegenüber analog wie dem Lösungsmittel Wasser gegenüber, in dem sie Basen bilden und durch Neutralisation mit Säuren Salze.

$$2(C_2H_5)_3N + 2SO_2 = \{[(C_2H_5)_3N]_2SO\}SO_3$$

vergleichbar:

$$2(C_2H_5)_3N + 2H_2O = 2[(C_2H_5)_3NH]OH$$

in Wasser.

Zum weiteren Studium der aufschlußreichen Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd war es jedoch unbedingt notwendig, nähere Kenntnis von der Löslichkeit der „säurenanalogen" Thionylverbindungen, der „basenanalogen" Sulfite und möglichst zahlreicher anorganischer Verbindungen in flüssigem Schwefeldioxyd zu erhalten, und zwar in quantitativer Hinsicht. Wir behandeln demgemäß in den nachfolgenden Abschnitten zunächst diese wichtige Teilfrage.

2. Die Durchführung der Löslichkeitsbestimmungen und ihre Ergebnisse.

Da — abgesehen von einigen[1]), meist eigenen[2]) quantitativen Mitteilungen — bisher eigentlich nur qualitative Angaben[3]) über die Löslichkeit chemischer Verbindungen in flüssigem Schwefeldioxyd vorliegen, erschien es uns wesentlich, erst einmal über die quantitativen Löslichkeitsverhältnisse bei einer möglichst großen Zahl chemischer Substanzen einen breiteren Überblick zu erhalten. Wir bedienten uns daher der für die Bestimmung der Löslichkeit von Stoffen in verflüssigten Gasen bereits von RUFF und GEISEL[4]) benutzten Methode, die unkompliziert und schnell durchführbar ist. In einem geschlossenen, 1·5 cm weiten und 30 bis 40 cm langem Glasrohr wurde unter Verwendung von jedesmal etwa 10 g feuchtigkeitsfreiem Schwefeldioxyd[5]) eine gesättigte Schwefeldioxydlösung des betreffenden Stoffes hergestellt. Nach genügend langem Verweilen in einem Bade von 0° C (Eiswasser), wobei häufiger einmal umgeschwenkt wurde, wurde das Rohr umgedreht, so daß die gesättigte Schwefeldioxydlösung durch einen Glaswollebausch (Engelhaar) hindurchfiltrieren konnte, welcher bereits vor dem Zuschmelzen in eine in der Mitte des Rohres befindliche, kugelförmige Erweiterung fest und genügend dicht hineingestopft war. Läßt man hierbei den nunmehr oberen Teil des Rohres ein wenig aus dem Kältebad herausragen, so geht die Filtration gut und schnell vonstatten. Nach beendeter Filtration wurde das Rohr unter Kühlung des die Lösung enthaltenden Endes unterhalb des Filters abgetrennt und zugeschmolzen. In der Schwefeldioxydlösung nahmen wir nunmehr die Feststellung des gelösten Anteils in der Weise vor, daß wir nach vorsichtigem Wegdunsten des Schwefeldioxyds von dem Rückstand eine wässerige Auflösung herstellten und in ihr das Kation oder das Anion oder auch beide nach den bekannten Methoden der quantitativen, chemischen Analyse bestimmten.

Die nach den eben geschilderten Verfahren erhaltenen Werte für die maximale Löslichkeit der Stoffe in verflüssigtem Schwefeldioxyd von 0° C bedürfen eigentlich noch einer kleinen, im Wesen der

---

[1]) Vgl. z. B.: BOND, P. A. und STEPHENS, W. R., J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 2916. [2]) JANDER, G. und WICKERT, K., Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 60. [3]) WALDEN, P. und CENTNERSZWER, M., loc. cit. [4]) RUFF, O. und GEISEL, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 828. [5]) Die Art der Darstellung des von uns immer benutzten flüssigen Schwefeldioxyds ist in Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 60 und 61 beschrieben.

Methode[1]) liegenden Korrektur, sie sind aber zur Erlangung der zunächst einmal erforderlichen, breiteren Übersicht über die hier herrschenden Löslichkeitsverhältnisse von ausreichender Genauigkeit.

Die für die Löslichkeitsbestimmungen verwendeten chemischen Verbindungen waren alle feuchtigkeitsfrei, jede von ihnen war vor ihrer Verwendung besonders getrocknet. Zum Teil stellten wir die Substanzen selbst präparativ dar, zum Teil verwendeten wir die im Handel erhältlichen Salze höchster Reinheit.

Die nachfolgenden beiden tabellarischen Übersichten geben die erhaltenen Resultate wieder, die erste Tabelle bringt die Löslichkeit der Substanzen in Gramm, und zwar in 100 g verflüssigtem Schwefeldioxyd von 0° C, die zweite in Millimolen der Substanz in 1000 g Lösungsmittel.

Es sind auch Versuche angestellt worden, die Löslichkeit von Nitraten zu bestimmen. Aber die Nitrate reagieren mit dem verflüssigten Schwefeldioxyd. Es bildeten sich größere Mengen von Stickoxyden, so daß beim Öffnen der Rohre sich der Inhalt explosionsartig entspannte.

Zur Vervollständigung des Bildes ist zu den in die tabellarischen Übersichten aufgenommenen Löslichkeitswerten noch nachzutragen, daß die „säurenanalogen" Thionylverbindungen, wie Thionylchlorid, Thionylbromid, Thionylacetat, Thionylrhodanid usw., alle sehr reichlich in verflüssigtem Schwefeldioxyd löslich sind. Das gleiche gilt für die meisten „basenanalogen" substituierten Ammoniumsulfite und Thionyl-diammonium-Sulfite sowie deren Salze. Jedoch liegen hierüber einstweilen noch keine quantitativen Löslichkeitswerte vor.

Abgesehen davon bleiben natürlich die früheren, qualitativen Angaben von Walden und Centnerszwer[2]) über die Löslichkeit anorganischer und organischer Substanzen in verflüssigtem Schwefeldioxyd bestehen, sie seien hier aber nicht noch einmal wiederholt.

3. Besprechung der Versuchsergebnisse.

1. Alle untersuchten Schwefeldioxydlösungen leiten den elektrischen Strom mehr oder weniger. Die in Lösung befindlichen Substanzen erwiesen sich meist als schwache bis mittelstarke Elektrolyte.

2. Im allgemeinen muß festgestellt werden, daß die Löslichkeit der in den Tabellen vereinigten 80 bis 90 anorganischen Verbindungen nicht übermäßig groß genannt werden kann. Eine Ausnahme bilden

[1]) Vgl. hierzu z. B.: Schattenstein, A. J. und Monossohn, A. M., Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932) 204. Schattenstein, A. J. und Wiktorow, M. M., Acta Physicochimica URSS. **5** (1936) 45. [2]) Walden, P. und Centnerszwer, M., loc. cit.

Maximale Löslichkeit von Sulfiten und anorganischen Salzen in 100 g flüssigem Schwefeldioxyd von 0° C (in Gramm).

Ion	$S_2O_5^{2-}$	F^-	Cl^-	Br^-	J^-	SCN^-	CN^-	ClO_4^-	CH_3COO^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}
Li^+		0·060	0·012	0·052	20·0				0·023	0·017	
Na^+	0·026	0·029	0·016	0·014	15·0	0·652	0·018		0·073	pr. unlösl.	
K^+	0·035	0·018	0·041	2·81	41·3	4·87	0·017		0·006	pr. unlösl.	
Rb^+	0·040		0·329								
NH_4^+	0·048		0·009	0·059	8·4	46·8		0·025	1·09	0·067	
Tl^+	0·242	pr. unlösl.	0·007	0·017	0·060	0·024	0·012	0·013	7·50	0·021	0·010
Ag^+	unlöslich	pr. unlösl.	$<$ 0·001	0·003	0·016	0·014	0·019		0·017	pr. unlösl.	
Be^{2+}			0·046								
Ba^{2+}	pr. unlösl.		unlöslich		0·71						
Zn^{2+}			0·160		0·110	0·73					
Cd^{2+}			unlöslich		0·043						
Hg^{2+}			0·103	0·074	0·012	0·020	0·014		0·095	0·010	
Pb^{2+}		0·053	0·019	0·012	0·009	0·012	0·010		0·080	pr. unlösl.	
Co^{2+}			0·013		0·382	0·076					
Al^{3+}			sehr stark löslich		0·23						

Maximale Löslichkeiten von Sulfiten und anorganischen Salzen in Millimolen in 1000 g flüssigem SO_2 von 0° C.

Ion	SO_3^{2-}	F^-	Cl^-	Br^-	J^-	SCN^-	CN^-	ClO_4^-	CH_3COO^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}
Li^+		23	2·82	6	1490				3·48	1·55	
Na^+	1·37	6·9	2·72	1·36	1000	80·5	3·67		8·90	unlöslich	
K^+	1·58	3·1	5·5	236	2490	502	2·62		0·61	unlöslich	
Rb^+	1·27		27·2								
NH_4^+	2·67		1·67	6·0	580	6160		2·14	141	5·07	
Tl^+	4·96	unlösl.	0·292	0·60	1·81	0·915	0·522	0·43	285	0·417	0·214
Ag^+	unlösl.	unlösl.	0·07	0·159	0·68	0·845	1·42		1·02	unlöslich	
Be^{2+}			5·8								
Ba^{2+}	unlösl.		unlöslich		18·15						
Zn^{2+}			11·75		3·45	40·4					
Cd^{2+}			unlöslich		1·17						
Hg^{2+}			3·80	2·06	0·265	0·632	0·556		2·98	0·338	
Pb^{2+}		2·16	0·69	0·328	0·195	0·371	0·386		2·46	unlöslich	
Co^{2+}			1·00		12·2	4·35					
Al^{3+}			sehr stark löslich		5·64						

einige Jodide, nämlich das des Ammoniums, des Natriums, des Lithiums und besonders das des Kaliums, ferner einige Rhodanide, nämlich das des Zinks, des Natriums, des Kaliums und besonders das des Ammoniums, ferner einige Acetate wie das des Ammoniums

und des Thalliums und schließlich das Kaliumbromid und das Aluminiumchlorid.

Eine besondere Bedeutung kommt in vorliegendem Zusammenhang den Löslichkeiten der „säurenanalogen“ Thionylverbindungen und der „basenanalogen“ Sulfite zu. Es ist bereits gesagt worden, daß die meisten der bisher untersuchten „säurenanalogen“ Thionylverbindungen, wie z. B. Thionylchlorid, sehr reichlich in verflüssigtem Schwefeldioxyd löslich sind. Von den Sulfiten Me_2SO_3 bzw. Bisulfiten $Me_2S_2O_5$ — unter verflüssigtes Schwefeldioxyd gebracht, gehen die Sulfite vielfach in Disulfite über — sind die substituierten Ammoniumsulfite, z. B. $[(CH_3)_4N]_2SO_3$, reichlich löslich, ebenso die substituierten Thionyl-diammonium-Sulfite, z. B. das Thionyl-ditriäthylammonium-Sulfit $\{[(C_2H_5)_3N]_2SO\}SO_3$. Die Alkalisulfite sind nicht übermäßig löslich; die Löslichkeit der Disulfite der Alkalimetalle und alkaliähnlichen Metalle steigt vom Natrium über das Kalium und Ammonium zum Thallium merklich an. Der Charakter als „basenanaloge“ Verbindung steigt von Natrium über das Kalium und Rubidium zum Caesium an. Silbersulfit und Bariumsulfit sind praktisch unlöslich.

Besonders in die Augen fallende Gesetzmäßigkeiten lassen sich bei dem bisher vorliegenden Material auf den ersten Blick nicht erkennen. Die molare Löslichkeit der Chloride steigt z. B. vom Lithium über das Kalium bis zum Rubidium, die der Fluoride aber fällt vom Lithium bis zum Kalium, und die der Bromide und Jodide hat ein Minimum beim Natrium. Wenn man von der exzeptionell großen Löslichkeit der Jodide absieht, fällt die Löslichkeit der Halogenide in der Reihe vom Fluorid zum Bromid bei den Alkalimetallen beim Natrium, steigt aber beim Kalium. Die Löslichkeit der Silberhalogenide und Silberpseudohalogenide steigt vom praktisch unlöslichen Fluorid über das Jodid und Rhodanid zum Cyanid an; die Silberhalogenide verhalten sich also hinsichtlich ihrer Löslichkeit in verflüssigtem Schwefeldioxyd umgekehrt wie in Wasser. Bemerkenswert dürfte noch die sehr große Unlöslichkeit von fast allen untersuchten Sulfaten sein.

3. In der nebenstehenden Tabelle ist auf Grund von früheren Untersuchungen von Walden und Centnerszwer[1]) und besonders von Ephraim und seinen Mitarbeitern[2]) eine Übersicht gegeben über einige Schwefeldioxyd-Anlagerungsverbindungen, ihre Zusammen-

[1]) Walden, P. und Centnerszwer, M., Z. physik. Chem. **42** (1903) 432.

[2]) Ephraim, F. und Kornblum, J., Ber. dtsch. chem. Ges. **49** (1916) 2007. Ephraim, F. und Aellig, Cl., Helv. chim. Acta **6** (1923) 37.

Tabellarische Übersicht über einige Schwefeldioxyd-Anlagerungsverbindungen.

Anzahl der Mole SO_2	Formel der Verbindung	Farbe	Tension v. 760 mm wird erreicht bei einer Temperatur von (° C)	Bildungswärme[1]) in kcal
4	$NaJ \cdot 4\,SO_2$	gelb	5	9·63
	$KJ \cdot 4\,SO_2$	rot	6	9·67
	$RbJ \cdot 4\,SO_2$	citronengelb	15·5	10·03
	$CsJ \cdot 4\,SO_2$	kanariengelb	17	10·89
	$CaJ_2 \cdot 4\,SO_2$	bichromatfarben	33	10·7
	$SrJ_2 \cdot 4\,SO_2$	rot	34	10·74
	$BaJ_2 \cdot 4\,SO_2$	bichromatfarben	12·5	9·91
2	$LiJ \cdot 2\,SO_2$	bichromatfarben	— 1	9·40
	$NaJ \cdot 2\,SO_2$	bichromatfarben	15	10·01
	$SrJ_2 \cdot 2\,SO_2$	rot	42·5	11·06
	$BaJ_2 \cdot 2\,SO_2$	gelbrot	49·5	11·34
1	$LiJ \cdot 1\,SO_2$	bichromatfarben	8	9·74
	$AlCl_3 \cdot 1\,SO_2$	bernsteinfarben hell	oberhalb 100	—
	$K(SCN) \cdot 1\,SO_2$	citronengelb	12·5	9·91
0·5	$K(SCN) \cdot {}^1/_2\,SO_2$	citronengelb	49	11·31
	$Rb(SCN) \cdot {}^1/_2\,SO_2$	hellmadeirafarben	31·5	10·64
	$Cs(SCN) \cdot {}^1/_2\,SO_2$	hellmadeirafarben	19	10·14
	$Ca(SCN)_2 \cdot {}^1/_2\,SO_2$	gelb	34	10·74
zwischen 0·5 u. 2, meist 1	die Alkalisalze der einfachen Fettsäure wie Essig-, Propion-, Butter- u. Valeriansäure	weißlich, gelblich, grau-weiß	zwischen 0 und 100, meist zwischen 0 und 20	

setzung, Farbe und Zersetzungstemperatur. Aus dieser Zusammenstellung und dem Vergleich derselben mit den eben diskutierten Löslichkeitswerten ergibt sich die bemerkenswerte Tatsache, daß diejenigen Salze, welche in verflüssigtem Schwefeldioxyd eine ausgesprochen gute Löslichkeit zeigen — wie die Jodide, die Rhodanide, das Aluminiumchlorid und die Acetate —, auch besonders geneigt zu sein scheinen, mit Schwefeldioxyd definierte Solvate zu bilden von derselben Art, wie es zahllose Hydrate und Ammoniakate gibt.

[1]) Berechnet von F. Ephraim nach der Formel:

$$\log p = -\frac{Q}{4{\cdot}571 \cdot T} + 1{\cdot}75 \cdot \log T + 3{\cdot}3\,.$$

4. Soweit bei den Auflösungen der untersuchten Verbindungen in Schwefeldioxyd überhaupt farbige Lösungen resultieren, sind allermeistens Farbtönungen zwischen gelb, gelbbraun, rotbraun und braun zu beobachten. Die Lösungen der Rhodanide und die der substituierten Ammoniumsulfite, z. B. die des Tetramethylammonium-Sulfits sind gelblich gefärbt, in höherer Konzentration gelbbraun, ebenso sehen die Lösungen der substituierten Thionyl-diammonium-Sulfite, z. B. die des Thionyl-di-triäthylammonium-Sulfits $\{[(C_2H_5)_3N]_2SO\}SO_3$ aus, nur sind sie etwas dunkler. Die Lösungen der Jodide haben je nach der Konzentration meistens bräunlichgelbe bis tief dunkelrötlichbraune Farben, die hochkonzentrierten zeigen im auffallenden Licht einen grünlichen, fluorescenzähnlichen Schimmer. Die gleichen Farbtönungen treffen wir auch bei den besprochenen Schwefeldioxyd-Anlagerungsverbindungen im kristallisierten Zustande an. Es hat den Anschein, als ob bei den gedachten, an und für sich farblosen Verbindungen in Schwefeldioxydlösung eine gewisse Übereinstimmung hinsichtlich der Art der Solvatation vorhanden wäre. Auch die Auflösungen von Jod und Ferrichlorid sehen bräunlich aus. Viel seltener treten andere Farben auf. So ist z. B. die Auflösung von Kobaltrhodanid blau, die von Eisenrhodanid blutrot gefärbt. Alle konzentrierten Acetatlösungen sehen leicht etwas kolloidgetrübt aus.

5. Die Kenntnis der Löslichkeitsverhältnisse ermöglicht, da die Substanzen mehr oder weniger weitgehend dissoziiert sind, mancherlei Umsetzungsreaktionen und die präparative Darstellung einer Reihe zum Teil neuer Verbindungen in Schwefeldioxydlösungen. So konnten z. B. Lösungen des „säurenanalogen" Thionylrhodanids[1]), Thionylacetats[2]) und Thionylbromids[2]) in verflüssigtem Schwefeldioxyd erhalten werden, indem leichter lösliche Salze solcher Metalle mit Lösungen des „säureanalogen" Thionylchlorids umgesetzt wurden, die schwerer lösliche Chloride bilden:

$$2(NH_4)(SCN) + SOCl_2 = SO(SCN)_2 + 2NH_4Cl$$
$$2Ag(CH_3COO) + SOCl_2 = SO(OOCCH_3)_2 + 2AgCl$$
$$2KBr + SOCl_2 = SO(Br)_2 + 2KCl.$$

Natürlich bieten sich nunmehr noch zahlreiche andere Möglichkeiten für mancherlei Synthesen und Umsetzungen.

[1]) Jander, G. und Ullmann, D., Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937) 405.
[2]) Jander, G. und Wickert, K., Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 71, 73.

Greifswald, Chemisches Institut der Universität. 5. April 1937.

Über den Ladungsaustausch zwischen den Thallo- und Thalliionen.

Von

Vladimír Majer.

(Aus dem Institut für theoretische Physik, Kopenhagen, Dänemark.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 3. 37.)

Durch Verwendung des Thalliumisotopen *Th*C″ als Indikator wurde der Ladungsaustausch zwischen Thallo- und Thalliionen in Chlorid- und Nitratlösungen untersucht. In neutraler und schwach sauerer Lösung wurde im Einklang mit ZIRKLER festgestellt, daß der Ladungsaustausch ein unvollkommener ist, da *Th*C″ das Thallosalz bevorzugt. In stark sauerer Nitratlösung gelang es dagegen, einen vollständigen Ladungsaustausch, d. h. eine gleichmäßige Verteilung des *Th*C″ zwischen Thallo- und Thalliionen zu erreichen.

Die scheinbare Bevorzugung der Thalloionen durch das *Th*C″ in Nitratlösungen ist einer hydrolytischen Spaltung des Thallisalzes zuzuschreiben, die zur Folge hat, daß die Zahl der austauschfähigen Thalliionen wesentlich geringer ist als die Gesamtzahl der in dreiwertiger Form vorhandenen Thalliumatome.

Eine der frühesten Anwendungen der Methode der isotopen (radioaktiven) Indikatoren war die Untersuchung der Frage, ob in einer Lösung, die Ionen verschiedener Wertigkeit derselben Atomart enthält, die individuellen Atome, die ursprünglich eine niedrige Ladungszahl trugen, bald eine höhere übernehmen werden und umgekehrt. HEVESY und ZECHMEISTER[1]), die diese Untersuchung durchgeführt haben, lösten äquivalente Mengen eines radioaktiv indizierten Plumboacetats und gewöhnlichen Plumbiacetats in einem geeigneten Lösungsmittel, trennten die Bleisalze unmittelbar durch Kristallisation und konnten dann feststellen, daß die beiden Fraktionen dieselbe Radioaktivität aufweisen, daß demnach die Hälfte der ursprünglich in Plumbogestalt vorliegenden individuellen Bleiatome nunmehr als Plumbiionen vorliegen und umgekehrt.

Durch Untersuchung der Austauschvorgänge zwischen den an der Oberfläche einer Bleiplatte vorhandenen Bleiatomen und den die Platte umspülenden radioaktiven Bleiionen (und umgekehrt) konnte

---

[1]) v. HEVESY, G. und ZECHMEISTER, L., Z. Elektrochem. **26** (1920) 151.

v. HEVESY[1]) den momentanen Ladungsaustausch zwischen individuellen Bleiatomen und Bleiionen nachweisen.

Nach der Entdeckung der künstlichen Radioaktivität wurde von POLISSAR[2]) der glatte Ladungsaustausch zwischen zweiwertigen (radioaktiv indizierten) und dreiwertigen inaktiven Manganionen nachgewiesen. Durch Anwendung des Deuteriums als Indikator gelingt es HORIUTI und POLANYI[3]) und BONHOEFFER und RUMMEL[4]) zu zeigen, daß ein glatter Ladungsübergang zwischen Wasserstoffionen und Wasserstoffatomen stattfindet.

Auf Grund der obenerwähnten Erfahrungen wurde ganz allgemein angenommen, daß zwischen individuellen Ionen verschiedener Wertigkeit derselben Atomart, sowie auch deren freien Atomen ein momentaner Ladungswechsel eintritt.

Dieser Folgerung schien eine neuerdings gemachte Wahrnehmung zu widersprechen. ZIRKLER[5]), der den Ladungsaustausch zwischen Thallo- und Thalliionen untersuchte, das radioaktive Thalliumisotop *ThC″* als Indikator verwendend, fand nämlich, daß die *ThC″*-Ionen sich nicht gleichmäßig zwischen den gelösten Thallo- und Thalliionen verteilen und daß die Aktivität die einwertige Wertigkeitsstufe bevorzugt. Da das nach ihm festgestellte Verteilungsverhältnis (70 : 30 %) mit den relativen prozentischen Häufigkeiten der beiden stabilen Thalliumisotope übereinstimmt ($Tl_{205} : Tl_{203} = 70{\cdot}6 : 29{\cdot}4$), so versucht er seine Beobachtung durch die Annahme zu erklären, daß der Valenzwechsel zu einer Isotopentrennung in dem Sinne führt, daß das schwere Isotop unter gegebenen Verhältnissen eine größere Affinität zur einwertigen Ionenform hat.

Die Feststellungen ZIRKLERS veranlaßten uns, den Ladungswechsel zwischen Thallo- und Thalliionen näher zu untersuchen.

Experimenteller Teil.

Von einem Radiothorpräparat ausgehend wurde auf einer Platinfläche im elektrischen Felde der aktive Niederschlag des Thoriums gesammelt und die darin sich bildenden *ThC″*-Atome dann auf einer

[1]) v. HEVESY, G., Physik. Z. **16** (1915) 52. v. HEVESY, G. und BILTZ, H., Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 271. ERBACHER, O., Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 169. [2]) POLISSAR, M. J., J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1372. [3]) HORIUTI, J. und POLANYI, M., Nature **132** (1933) 819; **133** (1934) 142. Proc. Manchester Phil. Soc. **78** (1934) 47. [4]) BONHOEFFER, K. F. und RUMMEL, K. W., Naturwiss. **22** (1934) 45. [5]) ZIRKLER, J., Z. Physik **87** (1934) 410; **98** (1936) 75, 790; **99** (1936) 669; **100** (1936) 203.

gegenüber isoliert angebrachten und elektrisch aufgeladenen anderen Platinfolie aufgefangen. Die das *Th*C'' enthaltene Platinfolie tauchten wir dann 30 Sekunden lang in die zu untersuchende Mischlösung von Thallo- und Thallisalzen, um eine radioaktive Indizierung zu erreichen. Die beiden Komponenten wurden durch Fällung des dreiwertigen Thalliums mit Ammoniak und Filtrieren des Hydroxyds getrennt. Um das einwertige Thallium aus dem Filtrate zu fällen, sind verschiedene Verfahren geprüft worden, z. B. Fällung als Jodid oder Sulfid. Diese Niederschläge sind aber sofort nach ihrem Entstehen sehr schlecht filtrierbar; mit Hinsicht auf die kurze Halbwertszeit des *Th*C'' (etwa 3 Minuten) ist jedoch eine rasche Arbeitsweise unbedingt notwendig. Am besten hat sich schließlich ein solches Verfahren bewährt, bei dem das in dem Filtrate enthaltene Thalloion mit einigen Tropfen Bromwasser oxydiert und als Thalliion mit Ammoniak ebenfalls gefällt wird. Dieses Verfahren hat unter anderem auch den Vorteil, daß die beiden Komponenten in der Form eines Niederschlages von derselben Beschaffenheit zur Aktivitätsmessung gelangen.

Da auch das Thallihydroxyd bei Gegenwart von Brom und größeren Salzmengen (besonders Ammonsalzen) in einer schlecht filtrierbaren Form ausfällt, müssten genau bestimmte Reagensmengen verwendet werden, um während der ganz kurzen zur Verfügung stehenden Zeit zu einem klaren Filtrat zu gelangen. Die Vorbereitung der verschiedenen Lösungen und die Einzelheiten der Fällung werden in Verbindung mit der Beschreibung der betreffenden Versuche näher erwähnt.

Die β-Aktivität der erhaltenen zwei Thallihydroxydniederschläge wurde gleichzeitig gemessen, wobei als Meßinstrument zwei Goldblattelektroskope dienten. Bei sämtlichen Versuchen betrug die Meßdauer $4^1/_2$ Minuten. Um die Absorption der β-Strahlung in dem Niederschlage möglichst herabzusetzen, wurden für jeden Versuch sehr kleine Mengen von Thallium verwendet (meistens stark unter 10 mg), auch haben wir den Niederschlag auf einer verhältnismäßig großen (10 cm^2) Filtrierpapierfläche ausgebreitet.

Nach der elektroskopischen Messung wurde der Thalliumgehalt der Niederschläge folgendermaßen ermittelt[1]: Das Thallihydroxyd wird in verdünnter Salzsäure (1 : 20) aufgelöst, das Thallichlorid mit

---

[1]) Noyes, Z. physik. Chem. **9** (1892) 603. Müller, Chem.-Ztg. **32** (1909) 297.

schwefliger Säure reduziert und nach dem Vertreiben des überschüssigen Schwefeldioxyds durch 10 Minuten Kochen bei 65° mit Permanganatlösung, von der 1 cm³ etwa 1 mg *Tl* entspricht, titriert.

1. Verteilung von $(ThC'')^{I}$ in Chloridlösungen.

Je 5 bis 10 cm³ einer *TlCl*- und $TlCl_3$-Lösung werden vermengt und mit *ThC''* indiziert. Das dreiwertige Thallium wird nachher mit 5 cm³ etwa 0·1 norm. NH_3 gefällt und sofort in eine 2 cm³ etwa 0·1 norm. *HCl* enthaltende Saugflasche filtriert. Die so entstandene schwach sauere Lösung von *TlCl* wird mit 0·4 cm³ gesättigtem *Br*-Wasser oxydiert, mit 10 cm³ etwa 0·1 NH_3 gefällt und nochmals filtriert. Die ganze Ausführung dauert etwa 2 Minuten. Ergebnisse sind aus Tabelle 1 zu ersehen.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Aktivität in Skalenteilen pro Min.	cm³ $KMnO_4$ verbr.	Spez. Aktivität bezogen auf 1 cm³ $KMnO_4$	Verteilung der Aktivität zwischen Tl^{III} und Tl^{I} in %
1 Tl^{III}	3·21	11·4	0·282	40 : 60
Tl^{I}	2·16	5·0	0·432	
2 Tl^{III}	3·05	11·3	0·270	37 : 63
Tl^{I}	2·27	5·0	0·454	
3 Tl^{III}	2·91	11·5	0·254	40 : 60
Tl^{I}	1·76	4·6	0·380	
4 Tl^{III}	1·71	12·5	0·138	40 : 60
Tl^{I}	2·54	12·0	0·212	

2. Verteilung von $(ThC'')^{III}$ in Chloridlösungen.

5 cm³ einer $TlCl_3$-Lösung wird in der oben beschriebenen Weise indiziert. Nachher wird die Lösung mit 2 Tropfen einer verdünnten Bromwasserlösung oxydiert, 10 cm³ der *TlCl*-Lösung zugefügt und wie bei der Versuchsreihe 1 weiter verfahren.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Aktivität in Skalenteilen pro Min.	cm³ $KMnO_4$ verbr.	Spez. Aktivität bezogen auf 1 cm³ $KMnO_4$	Verteilung der Aktivität zwischen Tl^{III} und Tl^{I} in %
5 Tl^{III}	1·65	10·7	0·155	73 : 27
Tl^{I}	0·54	9·6	0·057	
6 Tl^{III}	2·49	13·3	0·180	75 : 25
Tl^{I}	0·19	3·2	0·060	
7 Tl^{III}	2·41	12·9	0·188	76 : 24
Tl^{I}	0·66	11·1	0·060	

3. Verteilung von $(ThC'')^{I}$ in Nitraten.

Als $TlNO_3$ wird ein handelsübliches Präparat verwendet. Die Vorbereitung der $Tl(NO_3)_3$-Lösung geschieht durch viermaliges Umfällen der $TlCl_3$-Lösung mit NH_3 und Auflösen des Niederschlages in möglichst wenig HNO_3. Ein größerer Überschuß an HNO_3 ist zu vermeiden, da die erhöhte Konzentration von Ammonsalzen beim Fällen und Filtrieren Störungen verursacht.

Tabelle 3.

Versuch Nr.	Aktivität in Skalenteilen pro Min.	cm³ $KMnO_4$ verbr.	Spez. Aktivität bezogen auf 1 cm³ $KMnO_4$	Verteilung der Aktivität zwischen Tl^{III} und Tl^{I} in %
8 Tl^{III}	0·41	2·4	0·170	24 : 76
Tl^{I}	5·29	10·0	0·529	
9 Tl^{III}	1·19	7·0	0·170	26 : 74
Tl^{I}	3·33	6·9	0·482	
10 Tl^{III}	1·14	6·0	0·190	28 : 72
Tl^{I}	3·00	6·2	0·482	
11 Tl^{III}	0·84	6·7	0·126	20 : 80
Tl^{I}	2·21	4·4	0·502	
12 Tl^{III}	0·54	6·5	0·083	16 : 84
Tl^{I}	2·44	5·4	0·452	

Das Indizieren der Lösungen (1 bis 2 cm³ von $TlNO_3$ und $Tl(NO_3)_3$) geschieht bei verschiedenen Temperaturen: bei etwa 80° bis 90° (Versuch Nr. 8, 9 und 10), bei 20° (Versuch Nr. 11), bei 2° (Versuch Nr. 12). Weiteres Verfahren wie bei Versuchsreihe 1.

4. Fraktionierte Fällung von Tl^{I} als Tl_2S.

10 bis 15 cm³ einer neutralen, bzw. verschieden stark salzsaueren $TlCl$-Lösung (gesättigt) werden auf 80° erwärmt und nach Indizierung mit 0·7 bis 1·5 cm³ etwa 0·01 norm. Na_2S zweimal gefällt. Bei den sauren Lösungen enthält die erste Fällungslösung außerdem noch eine ausreichende Menge von $NaOH$ (0·2 bis 2·0 cm³ etwa 1 norm. Lösung), um die Säure zu neutralisieren. Die Aktivität der beiden Niederschläge wird in der üblichen Weise festgestellt und die Bestimmung von Tl geschieht nach einfachem Auflösen der Niederschläge in verdünntem HCl und Aufkochen durch Titration mit $KMnO_4$.

Tabelle 4.

Versuch Nr.		*HCl*-Konzentration norm.	Aktivität in Skalenteilen pro Min.	cm³ $KMnO_4$ verbr.	Spez. Aktivität bezogen auf 1 cm³ $KMnO_4$	Verteilung der Aktivität zwischen Tl^{III} und Tl^{I} in %
13	I	0	0·59	4·45	0·135	48 : 52
	II	0	0·67	4·5	0·149	
14	I	0	0·27	5·7	0·048	48 : 52
	II	0	0·31	5·9	0·053	
15	I	0	0·98	3·7	0·266	57 : 43
	II	0	0·65	3·2	0·203	
16	I	0	1·47	5·8	0·254	51 : 49
	II	0	1·40	5·75	0·244	
17	I	0·009	1·60	5·95	0·270	52 : 48
	II	0·009	1·10	4·85	0·227	
18	I	0·009	1·43	5·85	0·245	50 : 50
	II	0·009	1·40	5·7	0·245	
19	I	0·10	1·79	2·7	0·665	52 : 48
	II	0·10	1·74	2·8	0·620	
20	I	0·10	1·13	2·1	0·540	48 : 52
	II	0·10	2·10	3·6	0·583	

5. Abhängigkeit der Verteilung des *Th*C″ in Nitratlösungen von der Säurekonzentration.

Wie bereits oben erwähnt wurde, hat eine größere Konzentration von (Ammon-)Salzen einen ungünstigen Einfluß auf die Fällung und Filtration des Thallihydroxyds. Es war deshalb bei dieser Versuchsreihe notwendig, das Fällungsverfahren anders zu gestalten.

Je 1 bis 2 cm³ der Thallo- bzw. Thallinitratlösung werden mit verschiedener Menge Salpetersäure versetzt und auf 5 cm³ aufgefüllt. Diese Lösung wird bei Zimmertemperatur mit *Th*C″ indiziert und in etwa 150 cm³ kochender *NaOH*-Lösung eingegossen. Die Lösung enthält so viel *NaOH*, daß nach der Fällung die Reaktion eben schwach alkalisch ist. Im Filtrat wird das einwertige Thallium einfach durch Zugabe von etwa 0·4 cm³ *Br*-Wasser gefällt. Die Filtration von größeren Mengen Flüssigkeit nimmt freilich etwas mehr Zeit in Anspruch, doch sind die beiden Niederschläge in etwa 3 bis 3½ Minuten zur Aktivitätsmessung vorbereitet, was immerhin ausreicht. Bei den größten Säurekonzentrationen ist auch unter diesen Bedingungen die Fällung nicht vollständig quantitativ, dies ist aber bei dem zweiten Niederschlage überhaupt ohne Bedeutung, bei dem ersten entsteht nur ein vernachlässigbarer Fehler.

Alle Versuche werden doppelt durchgeführt, und zwar in der Weise, daß bei der Wiederholung nun der erste Niederschlag mit dem zweiten Elektroskop gemessen wird und umgekehrt.

Ergebnisse sind aus Tabelle 5 und Fig. 2 ersichtlich.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	HNO_3-Konzentration norm.*)	Aktivität in Skalenteilen pro Min.	cm³ $KMnO_4$ verbr.	Spez. Aktivität bezogen auf 1 cm³ $KMnO_4$	Verteilung der Aktivität zwischen Tl^{III} und Tl^{I} in %
21 Tl^{III}	0·28	0·39	5·2	0·076	25 : 75
Tl^{I}	0·28	1·25	5·6	0·224	
22 Tl^{III}	0·28	0·35	3·9	0·090	24 : 76
Tl^{I}	0·28	1·46	5·1	0·286	
23 Tl^{III}	1·4	0·76	5·5	0·139	32 : 68
Tl^{I}	1·4	1·22	4·2	0·290	
24 Tl^{III}	1·4	1·02	6·15	0·166	32 : 68
Tl^{I}	1·4	1·46	4·25	0·345	
25 Tl^{III}	2·8	1·09	5·9	0·186	38 : 62
Tl^{I}	2·8	1·00	3·35	0·300	
26 Tl^{III}	2·8	0·90	5·2	0·174	37 : 63
Tl^{I}	2·8	1·18	3·9	0·303	
27 Tl^{III}	4·2	0·84	3·6	0·233	40 : 60
Tl^{I}	4·2	1·05	3·0	0·350	
28 Tl^{III}	4·2	0·40	2·75	0·149	39 : 61
Tl^{I}	4·2	1·40	5·9	0·237	
29 Tl^{III}	5·6	1·01	9·15	0·111	48 : 52
Tl^{I}	5·6	0·78	6·6	0·118	
30 Tl^{III}	5·6	0·76	9·6	0·080	44 : 56
Tl^{I}	5·6	0·78	7·9	0·099	
31 Tl^{III}	7·0	1·71	10·9	0·158	58 : 42
Tl^{I}	7·0	0·63	5·6	0·112	
32 Tl^{III}	7·0	0·63	8·0	0·079	42 : 58
Tl^{I}	7·0	0·87	7·8	0·111	

*) Konzentration der zugegebenen Säure.

Diskussion der Ergebnisse.

Die erste Versuchsreihe zeigt im Einklange mit dem Befunde Zirklers, daß die Verteilung der Aktivität in den Chloridlösungen ungleichmäßig erfolgt, und daß mehr als die Hälfte an das einwertige Thallium gebunden ist. Die einfachste Deutung dieses Ergebnisses ist offenbar darin zu suchen, daß das dreiwertige Thallium in der Lösung zum Teil als Chloridkomplex vorhanden ist, das nur unvollkommen oder zu langsam Thalliumionen abspaltet. Da nun das *Th*C″ nur die zumindest vorübergehend freien Thalliumionen zu indizieren vermag, wird — falls die Zahl der letzteren kleiner als

die Gesamtzahl der in dreiwertiger Form vorhandenen Thalliumatome ist — das *ThC″* scheinbar die Thalloionen bevorzugen.

Trifft diese Deutung zu, so lässt sich erwarten, daß wenn man in Abwesenheit von Thallosalz die saure Lösung von Thallisalz, die *ThC″* enthält, mit Spuren von Bromwasser oxydiert, somit die ursprünglich vorhandenen Ionen $(ThC'')^+$ auf chemischem Wege in die höhere Oxydationsstufe überführt und erst dann Thallosalz der Lösung zusetzt, das *ThC″* nunmehr das Thallisalz bevorzugen wird. Die Versuchsreihe 2 zeigt, daß in diesem Falle die Aktivität tatsächlich überwiegend (75 %) an das dreiwertige Thallium gebunden ist.

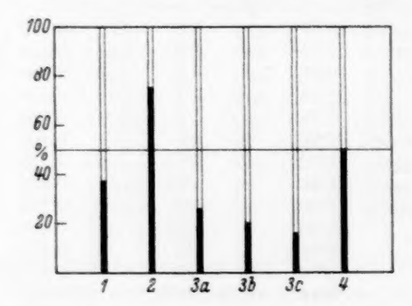


Fig. 1. 1: Verteilung von $(ThC'')^I$ in Chloriden. 2: Verteilung von $(ThC'')^{III}$ in Chloriden. 3a: Verteilung von $(ThC'')^I$ in Nitraten bei 80°. 3b: Verteilung von $(ThC'')^I$ in Nitraten bei 20°. 3c: Verteilung von $(ThC'')^I$ in Nitraten bei 2°. 4: Fraktionierte Fällung von *TlCl* als Tl_2S. Schwarz: Tl^{III}. Weiß: Tl^I. (Durchschnittswerte aus den Versuchen in den Tabellen 1 bis 4.)

Auch in Nitratlösungen, in denen man eine geringere Komplexbildung zu erwarten hat als in der Chloridlösung, befindet sich die Aktivität überwiegend (72 bis 84 %) beim einwertigen Thallium. Es ist deshalb naheliegend anzunehmen, daß das festgestellte Verhalten durch eine hydrolytische Spaltung der Thallisalze bewirkt wird, die bekanntlich besonders bei Nitratlösungen weitgehend vor sich geht[1]). Ein Austausch zwischen den kolloidartigen Teilchen des Hydroxyds wäre offenbar in noch stärkerem Maße als im Falle der Komplexbildung unterbunden. Auch ein ungünstiger Einfluß niedriger Temperaturen auf die Austauschgeschwindigkeit ist in diesem Falle begreiflich.

Um sich zu überzeugen, daß die ungleichmäßige Verteilung des *ThC″* zwischen Thallo und Thalli nicht davon herrührt, daß etwa

---

[1]) Abegg und Spencer, Z. anorg. Chem. **44** (1905) 379.

das Thalloion sich in der Lösung in einem nicht austauschbaren Zustande befindet, was zwar unwahrscheinlich erschien, doch nicht von vornherein gänzlich ausgeschlossen werden konnte, haben wir fraktionierte Fällungen an Thallochloridlösungen durchgeführt. Es wurde jedoch eine vollständig gleichmäßige Verteilung der Aktivität in allen Fraktionen festgestellt (Versuchsreihe 4).

Daß in den Hydrolysenprodukten der Thallisalze die Thalliumatome mit anderen Thalliumatomen (Ionen) in keinen Platzwechsel eingehen, ist nicht überraschend. Wir wissen aus den Untersuchungen v. Hevesys und Zechmeisters[1]), daß die Bleiatome, die in orga-

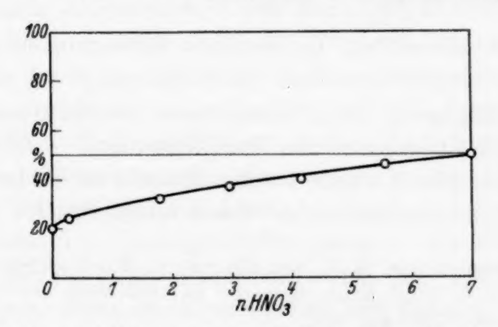


Fig. 2. Abhängigkeit der Verteilung des *Th*C″ in Nitratlösungen von der Säurekonzentration. (Durchschnittswerte aus je 2 Versuchen. Vgl. Tabelle 5.)

nischen Verbindungen eingebaut sind mit Bleiionen die im selben Lösungsmittel gelöst sind, ihre Plätze nicht wechseln. Zintl und Rauch[2]) zeigten, daß zwischen den Bleiatomen des Plumbats und Plumbits in alkalischer Lösung kein Platzwechsel stattfindet. Die Manganatome des Permanganatradikals gehen in keinen Austausch mit den gleichzeitig gelösten Mangani- bzw. Manganoionen ein[3]). In zahlreichen organischen Verbindungen sind die Halogenatome gleichfalls mit Hilfe der Methode der radioaktiven Indikatoren untersucht und als unaustauschbar festgestellt worden[4]). Endlich liegen

---

[1]) v. Hevesy, G. und Zechmeister, L., Z. Elektrochem. **26** (1920) 151. Ber. dtsch. chem. Ges. **53** (1920) 410. [2]) Zintl, E. und Rauch, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 1739. [3]) Fermi, Amaldi und Mitarbeiter, Proc. Roy. Soc. London (A) **149** (1935) 522. Polissar, M. J., J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1372. [4]) Juliusburger, Topley und Weiss, J. chem. Physics **3** (1935) 437. Glückauf und Fay, J. chem. Soc. London **1936**, 390. Erbacher, O. und Philipp, K., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 169; Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 893. MacKay, H. A. C., Nature **139** (1937) 283.

viele Fälle vor, in denen die Wasserstoffatome in organischen Verbindungen ihre Plätze nicht wechseln[1]). Bei diesen Untersuchungen diente das Deuterium als Indikator.

Ein Blick auf die Fig. 2 lehrt, daß man zu sehr hohen Säurekonzentrationen überzugehen hat, um zu erreichen, daß die Thalliumatome des Thallinitrats in austauschfähigen Zustand gelangen.

Durch Untersuchung der Abhängigkeit der Verteilung des *ThC''* zwischen den Thallo- und Thalliionen von der Säurekonzentration ist die Möglichkeit gegeben, die hydrolytischen Vorgänge in stark sauren Thallisalzlösungen zu studieren.

Ich möchte Herrn Prof. Dr. Georg v. Hevesy nicht nur für seine liebenswürdige Gastfreundschaft und Anregung zu dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank aussprechen, sondern auch für seine Mithilfe bei der experimentellen Durchführung.

Vorliegende Arbeit wurde aus den Mitteln der Čechoslovakischen Denis-Stiftung in dankenswerter Weise unterstützt.

[1]) Z. B.: Bonhoeffer, K. F. und Brown, G. W., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 171. Lewis, G. W., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 3502. Bonhoeffer, K. F., Z. Elektrochem. **40** (1934) 469 usw.

Zur Frage nach den Atomrefraktionen des Amidstickstoffs.

Von

K. v. Auwers.

(Eingegangen am 3. 4. 37.)

Die Frage, ob nach Erkennung der Säureamide als tautomere Verbindungen die für den Amidstickstoff abgeleiteten Refraktionsäquivalente noch Geltung behalten können, wird erörtert und bejaht.

Vor einigen Jahren[1]) habe ich für den Stickstoff in verschiedenen Bindungsformen, darunter auch den Amidstickstoff, Refraktions- und Dispersionsäquivalente abgeleitet. Zu jener Zeit wurden noch fast allgemein alle Arten von Säureamiden ihrem Namen entsprechend als echte Säureamide mit einer Gruppe $>N-C=O$ aufgeführt, wenn auch gelegentlich die Formulierung als Iso-Amide mit der Gruppe $-N=C-O-$ erörtert wurde. Inzwischen ist man jedoch zu der Anschauung gelangt, daß die Amide als tautomere Verbindungen in flüssigem Zustand — homogen oder gelöst — Mischungen der normalen und der Iso-Form darstellen, wobei das Gleichgewicht nach dieser oder jener Seite stark verschoben sein kann[2]).

Es fragt sich, ob unter diesen Umständen noch von Atomrefraktionen des „Amidstickstoffs" die Rede sein kann, und ob die Spektrochemie über den Zustand der verschiedenen Amide etwas auszusagen vermag. Mit dieser Frage hat sich bereits O. Schmidt[3]) eingehend beschäftigt. In seiner zuerst veröffentlichten Arbeit zeigt er, daß sich aus den refraktometrischen Daten aliphatischer primärer, sekundärer und tertiärer Amide für die Gruppen CHO und $CO_2C_2H_5$ innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Äquivalente berechnen lassen, und folgert daraus, daß alle 3 Arten dieser Verbindungen eine gleichartige Konstitution besitzen. Da nun die tertiären Amide nur echte Amide sein können, so müssen es auch die anderen sein.

Etwas anders sieht jedoch die Sache aus, als er in seiner späteren Arbeit an Stelle jener indirekten Beweisführung die Refraktionsäquivalente des Stickstoffs für die verschiedenen Amidarten ableitet und miteinander vergleicht. Er erhielt — aus einem allerdings recht beschränkten Beobachtungsmaterial — folgende Werte:

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) **147** (1930) 447. [2]) v. Auwers, K., Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 964. [3]) Schmidt, O., Ber. dtsch. chem. Ges. **36** (1903) 2462; Z. physik. Chem. **58** (1907) 513.

	r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
Primäre Formylamine . . .	2·508	2·644	0·122
Sekundäre Formylamine . .	2·689	2·811	0·153
Tertiäre Formylamine . . .	2·673	2·762	0·197

Die Refraktionswerte der 3 Gruppen stimmen genügend überein, die Dispersionswerte weichen dagegen außerordentlich voneinander ab. Ferner stellte SCHMIDT fest, daß sich für den Stickstoff der Urethane Äquivalente ergeben, die sowohl für das Brechungs- wie das Zerstreuungsvermögen kleiner sind als die anderen. SCHMIDT zog aus diesen Beobachtungen lediglich den Schluß, daß die Atomrefraktion und Dispersion des Stickstoffs in den aliphatischen Carbonsäureamiden abhängig ist von der Art des mit dem Stickstoff verbundenen Säurerestes", hielt also an seiner ursprünglichen Ansicht über die Struktur der Säureamide fest.

Aus einem wesentlich umfangreicheren, von mir a. a. O. mitgeteilten Material berechnen sich dagegen folgende Werte:

	r_α	r_D	$r_\beta - r_\alpha$	$r_\gamma - r_\alpha$
Primäre Amide.	2·437	2·464	0·068	0·121
Sekundäre Amide	2·656	2·676	0·089	0·159
Tertiäre Amide	2·466	2·498	0·105	0·178

Bei aller Abweichung im einzelnen ergibt sich wieder ein ähnliches Bild, namentlich hinsichtlich der Dispersionsäquivalente[1]).

[1]) In neuester Zeit haben D'ALBELIO und REID (J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 109) die Monomethylamide der normalen Fettsäuren von der Ameisensäure bis zur Oenanthylsäure spektrochemisch untersucht. Bildet man die Differenzen der Werte, die von den Autoren für M_D in dieser homologen Reihe als gefunden angegeben werden, so erhält man auffallend schwankende Zahlen für das Äquivalent von CH_2, obwohl konstitutionelle Verschiedenheiten bei den einzelnen Substanzen kaum anzunehmen sind. Eine Nachrechnung ergab jedoch wesentlich gleichförmigere Zahlen, wie die folgende Tabelle zeigt.

D'ALBELIO und REID		Neuberechnung	
M_D	Δ	M_D	Δ
15·23		15·31	
20·51	5·28	19·73	4·42
24·64	4·13	24·40	4·67
29·05	4·41	29·05	4·65
33·61	4·56	33·59	4·54
37·77	4·16	38·36	4·77
42·99	5·22	42·96	4·60

Das Refraktionsäquivalent des Stickstoffs für die D-Linie geben die Autoren nach ihrer Berechnung zu 2·76 an; die Nachrechnung ergab 2·66, also einen Wert, der fast übereinstimmt mit dem früher für den Stickstoff in sekundären Amiden gefundenen.

Will man sich ein Urteil bilden, ob spektrochemisch eine Entscheidung zwischen Amid- und Imidohydrin-Schema möglich ist, so muß man versuchen, nach Analogien zu berechnen, welche Unterschiede in den Molrefraktionen und -dispersionen für die beiden Formulierungsmöglichkeiten zu erwarten sind. Setzt man voraus, daß in den Amiden der Sauerstoff und der Stickstoff die bekannten Refraktionsäquivalente für O'', N^{I}, N^{II} und N^{III} besitzen und entsprechend für die Iso-Formen die Werte für O', $^{H-}N^{=C}$ und $^{C-}N^{=C}$ gelten, so treten zu den Äquivalenten der übrigen Bestandteile des Moleküls für die verschiedenen Formen der primären und sekundären Amide jeweils folgende Beträge hinzu:

Primäres Amid als Amid	4·498	4·533	0·116	0·164
„ „ „ Isoamid . . .	4·542	4·575	0·096	0·145
Δ	0·044	0·042	0·020	0·019
Sekundäres Amid als Amid . . .	4·664	4·710	0·143	0·197
„ „ „ Isoamid .	5·552	5·625	0·166	0·265
Δ	0·888	0·915	0·023	0·068

Für primäre Verbindungen ist danach ein Entscheid auf spektrochemischem Wege unmöglich, da sich für beide Formen innerhalb der Fehlergrenze gleiche Molrefraktionen und -dispersionen ergeben. Dagegen sind für sekundäre Amide die Unterschiede so groß, daß sie zur Bestimmung der Struktur dieser Körper dienen könnten. Eine daraufhin durchgeführte Berechnung eines großen Teils des über sekundäre Amide vorliegenden spektrochemischen Beobachtungsmaterials, deren Einzelheiten der Raumersparnis halber hier fortbleiben sollen, hat nun in den bisher geprüften Fällen ausnahmslos ergeben, daß die gefundenen Werte mit den für die Amid-Form berechneten ausgezeichnet übereinstimmen, während sie hinter den theoretischen Werten für die Imidohydrin-Form entsprechend zurückbleiben.

Man könnte hierin eine entscheidende Bestätigung der von O. Schmidt vertretenen Auffassung erblicken, jedoch stehen dem Bedenken entgegen. Ob die Annahme, daß der Sauerstoff und Stickstoff der Amide die ihm sonst jeweils zukommenden Atomrefraktionen besitzen, richtig ist, steht dahin; jene Übereinstimmung könnte daher ein Spiel des Zufalls sein. Hinzu kommt, daß die gefundenen Molrefraktionen der tertiären Amide, an deren Struktur kein Zweifel besteht, hinter den berechneten Werten zurückstehen. Die Dispersionswerte stimmen allerdings.

Bei dieser Unsicherheit kann die Spektrochemie bei dieser Körperklasse vorläufig nicht als zuverlässiges Hilfsmittel zur Konstitutionsbestimmung angesehen werden, doch wird man ihr, was die sekundären Amide betrifft, nicht jede Bedeutung absprechen wollen.

Was nun die eingangs aufgeworfene Frage, ob man bei dieser Lage der Dinge noch von Atomrefraktionen des Amid-Stickstoffs reden könne, anlangt, so ist es klar, daß für primäre und tertiäre Verbindungen die früher gegebenen Werte ohne weiteres verwendbar bleiben. Aber auch für die sekundären Amide wird man sie aus Zweckmäßigkeitsgründen beibehalten; in dieser Hinsicht sei auf die Ausführungen in der früheren Arbeit verwiesen.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß das Kapitel der Säureamide Gelegenheit bietet, die Leistungsfähigkeit der verschiedenen physikalischen Methoden für die Strukturermittlung zu vergleichen und zu prüfen, wie weit ihre Ergebnisse im Einklang miteinander sind.

Marburg, Chemisches Institut.

Bücherschau.

Frankenburger, W., Katalytische Umsetzungen in homogenen und enzymatischen Systemen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937. XII, 444 S. 22 Fig. im Text. Geh. 34.80 RM., Lw. 36.— RM.

Wohl auf keinem Gebiete der physikalischen Chemie besteht eine solche Schwierigkeit, sich einen Überblick über das vorhandene experimentelle Material zu verschaffen wie auf dem der chemischen Reaktionskinetik. Es liegt dies an der Eigenart des Stoffs. Die Tatsachen eignen sich wegen der Häufigkeit von halbquantitativen oder relativen Zahlenangaben und wegen der vielen Variablen, von denen Reaktionsgeschwindigkeiten im allgemeinen abhängen, nur selten für tabellarische Zusammenfassungen. So können z. B. die Daten über Reaktionsgeschwindigkeiten, welche in den Tabellen des Landolt-Börnstein aufgenommen sind, zwar große Dienste bei der Einarbeitung in dieses Gebiet leisten, aber bei der strengen Auswahl des Materials zu keinem vollständigen Überblick führen. Andererseits sind Monographien, die auch nur ein Teilgebiet erschöpfend darstellen, kaum vorhanden. Es besteht daher die Gefahr, daß wertvolle Arbeit, darunter besonders die der vorigen Generation, zum Teil verlorengeht.

Das Frankenburgersche Buch hat zunächst einmal das Verdienst, auf dem Gebiete der homogenen Katalyse diese Gefahr wesentlich eingeschränkt zu haben, denn wenn es auch trotz der über 1000 zitierten Autoren nicht den Anspruch macht, die gesamte einschlägige Literatur berücksichtigt zu haben, so ist es doch zweifellos nunmehr möglich, an Hand des Buches in diese hinein zu gelangen. Hierbei ist der Begriff der homogenen Katalyse weit gefaßt, so daß das ganze Gebiet von den gasförmigen bis zu den kolloidalen Systemen (enzymatisch und nichtenzymatisch) behandelt wird. Es gibt niemand, der über Spezialkenntnisse in allen in dem Buche auftretenden Fragen verfügt. Dies hängt damit zusammen, daß die erforderlichen Spezialkenntnisse für jede einzelne Reaktion recht verschieden und in sich sehr heterogen sind. So muß jedes derartige Buch, das von einem einzelnen Verfasser geschrieben ist und welches eine gewisse Breite anstrebt, notwendig Teile enthalten, die mehr den Wert eines zusammenfassenden Referates einzelner Arbeiten als den einer selbständigen Darstellung besitzen. Die besonderen Erfahrungen, über die der Verfasser auf dem Gebiete der heterogenen Katalyse und der Gasreaktionen besitzt, sind dem Buche natürlich erheblich zugute gekommen. Aber auch da, wo der Verfasser referiert, tut er es stets mit einem sicheren Gefühl für das Wesentliche, und das Ganze ist von einem Standpunkte aus geschrieben, der eine solide und einwandfreie physikalisch-chemische Grundlage besitzt.

Die ersten 53 Seiten des Buchs enthalten eine Einleitung, die zugleich eine allgemeine Einführung in die modernen Anschauungen vom chemischen Reaktionsmechanismus darstellt. Sie setzt keine theoretisch-physikalischen Vorkenntnisse voraus, vermeidet Formeln und steckt sich dabei naturgemäß auch bewußt ihre Grenzen. S. 54 bis 120 behandeln Gaskatalysen (Bleikammerprozeß, Wasserdampf-

katalyse, Kettenreaktionen, „echte" homogene Gaskatalysen). Die verschiedenen Ursachen, auf denen eine Katalyse beruhen kann, und die Unmöglichkeit, von einer bestimmten Theorie der homogenen Katalyse zu sprechen, wird hier besonders deutlich. Den Hauptteil des Buchs bilden die Flüssigkeitskatalysen (S. 136 bis 300 homogene und S. 301 bis 406 mikroheterogene). Davon handeln 90 Seiten über die Wasserstoffionenkatalyse, 40 Seiten über Oxydationskatalysen im homogenen System, 110 Seiten über Fermentreaktionen. Es ist ein ungeheueres Material, das auf diesen Seiten verarbeitet wird.

Der reaktionskinetische Forscher wird bei seiner Arbeit in Zukunft dieses Buch mit seinem reichen Inhalt nicht ohne Schaden entbehren können; aber auch der Studierende wird in ihm eine auf das Wesentliche gerichtete gute Einführung in die Lehre von den chemischen Reaktionen finden. *K. F. Bonhoeffer.*

Remy, H., Grundriß der anorganischen Chemie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937. XVI, 311 S. 31 Abb. im Text, 2 Tafeln. Geh. 6.80 RM., geb. 8.80 RM.

Das Buch soll zur Einführung in die anorganische Chemie dienen. Es ist dementsprechend nicht eine gekürzte Ausgabe des bekannten Lehrbuches der anorganischen Chemie des Verfassers, sondern für den besonderen Zweck neu gestaltet. Die systematische Beschreibung der Elemente und ihrer Verbindungen ist im 2. und 3. Teil kurz gefaßt und es sind demgegenüber im 1. Teil die „Allgemeinen Grundlagen" auf breiterem Raum behandelt, um dem Neuling zuerst das Verständnis für die Gesetzmäßigkeiten der Chemie zu vermitteln. Diese Einführung geht weit bis in die physikalische Chemie. So werden z. B. der Zweite Hauptsatz und die van 't Hoffsche Deutung der Affinität als maximale Arbeit besprochen. Wie es naturgemäß hier nicht anders möglich ist, werden diese schwierigeren Gesetze nur genannt und erläutert und nicht abgeleitet. Es läßt sich vielleicht darüber streiten, ob eine solche weitgehende theoretische Einleitung als der erste Teil einer Einführung für den Anfänger die beste Lösung darstellt, oder ob man nicht doch in alter Weise die systematische Beschreibung der Experimentalchemie an den Beginn stellen soll. Jedenfalls ist aber im Rahmen des Möglichen ein hohes Maß an Klarheit und Verständlichkeit erreicht worden.

Nach den knapp aber gut ausgewählten zwei speziellen Teilen „Nichtmetalle" und „Metalle" bringt das 4. Kapitel eine im Chemischen sehr eingehende und klare Besprechung des „Periodischen Systems". Dann folgen kurz die radioaktiven Elemente. Den Schluß bildet ein kleiner Abschnitt über Atombau, Valenz und Kristallstruktur. Vielleicht wäre es doch möglich, diese Grundlagen an früherer Stelle einzufügen, um sie so schon im speziellen Teil, z. B. für die Erklärung der komplexen Ionen, verwenden zu können. Dann könnten auch die doch nicht ganz unbedenklichen vielen Valenzstrichformeln für SO_4H_2, NO_3H und andere mehr vermieden werden.

Zweifellos wird das Buch als kurze und klare Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie für den Anfänger und für den, der Chemie nur als Nebenfach kennen lernt, von großem Nutzen sein. Der Wert des Buches wird noch erhöht durch viele gut ausgewählte und anschauliche Versuchsbilder.

Ulrich Hofmann.

Jebsen-Marwedel, H., Glastechnische Fabrikationsfehler. Berlin: J. Springer 1936. X, 295 S. 441 Abb. im Text. 1 mehrfarbige Tafel. Geh. 45.— RM., geb. 48.60 RM.

Das vorliegende Buch ist eine besonders beachtenswerte Neuerscheinung auf dem Gebiet der angewandten physikalischen Chemie; es behandelt auf dem speziellen Gebiet des Silicatglases die überaus mannigfaltigen Erscheinungen unerwünschter Störungen der Homogenität der Schmelzen und der Formgebung bei der Fertigung, ihre Ursachen und die Grundlinien der Maßnahmen zur Verhütung.

Wenn es im Wesen des Glases — technologisch gesprochen — liegt, bei durchsichtiger Beschaffenheit möglichst „stofflos" zu erscheinen, so sind die hauptsächlichsten Störungen der Homogenität in erster Linie dieser Zweckbestimmung im Wege. Daher müssen die Schlieren bekämpft werden, welche Inhomogenitäten durch verschiedene chemische Zusammensetzungen der Schmelzphase selbst einbegreifen. Ferner sind die Blasen unerwünscht, welche als Rückstände aus der Schmelzreaktion des Glasgemenges verbleiben können, aber auch nachträglich durch Dissoziation z. B. von Sulfatrelikten im Glase neu sich bilden. Besonders störend sind die Steinchen, also feste Schmelzrückstände des Gemenges oder abgelöste Stücke des feuerfesten Materials der Schmelzgefäße. Vom Standpunkt der Gleichgewichtslehre sind unter den Glasfehlern am interessantesten wohl die Entglasungen mit den mannigfaltigen Ausscheidungen kristallisierter Phasen, deren Bildung aus dem Zustandsdiagramm der glasbildenden Systeme entnommen werden kann. Ebenso wichtig sind die heterogenen Gleichgewichte zwischen der Glasschmelze mit der Atmosphäre des Schmelzofens, welche stark bestimmenden Einfluß auf den Farbstich des Glases erhalten müssen, wenn dieses eisenhaltig ist, wie es in der Technik meist der Fall ist.

Eine zweite große Hauptgruppe von Glasfehlern betrifft Erscheinungen am fertigen Erzeugnis, von welchen naturgemäß ein wesentlicher Teil bereits durch den Formungsvorgang eingeführt sein kann. Die überragende Bedeutung einer genauen Kenntnis der Viscositätseigenschaften eines Glases von gegebener Zusammensetzung erhellt im Zusammenhang mit den durch die Wärmebehandlung des Glases im technischen Fertigungsprozeß bedingten Zuständen. Die Oberfläche des Glases ist den mannigfaltigsten Einwirkungen der Atmosphärilien oder anderer Agentien unterworfen, so daß das Studium der hydrolytischen Erscheinungen und der Zersetzung des Glases von größter technischer Bedeutung ist. Endlich ist das Glas bei seiner Fertigung mannigfachen äußeren Einwirkungen unterworfen, welche in seinem Inneren permanente Spannungen hinterlassen. Die Behebung dieser Zustände durch einen planmäßig geleiteten Kühlprozeß ist eine der wichtigsten technologischen Aufgaben geworden. Damit steht in innigem Zusammenhang, wie wesentlich es ist, über den Einfrierungszustand der inneren Gleichgewichte im Glase genau unterrichtet zu sein.

Das vorliegende Buch wendet sich ganz überwiegend an den Praktiker, die Sprache der Darstellung ist infolgedessen auch ganz auf die Bedürfnisse des Betriebes eingestellt. Dem Verfasser kommt dabei eine eigene sehr umfangreiche Erfahrung in der Glasfabrik zugute, und es ist anzuerkennen, wie vortrefflich er diesen reichen Schatz von Beobachtungen zu meistern und auszuwerten versteht. Darüber hinaus ist der besondere Wert des Buches darin enthalten, daß es allent-

halben dem Praktiker die wissenschaftliche Begründung der verschiedenen Fehlererscheinungen vermittelt und ihn die Wege leitet, daraus die Verhütung der Fehler zu beherrschen. Die außerordentliche Fülle der sehr gut gewählten Beispiele im Bilde macht das Buch geradezu zu einem Nachschlagewerk, welches die typischen Fehlererscheinungen nicht nur aufzählt und klassifiziert, sondern auch im Rahmen der heutigen Glasforschung erläutert und begründet.

Die vortreffliche Bildausstattung sei dem Verlage besonders gedankt, ebenso der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft die großzügige Unterstützung des Werkes mit dem reichen Material an Erfahrungen, welche ihre Mitgliedshütten im Dienste der Allgemeinheit gerne zur Verfügung stellten.

Wenn es bei dem Charakter des Buches als einer breit angelegten Sammlung eines reichen Tatsachenmaterials auch leicht vorkommen konnte, daß in kleinen Einzelheiten den strengen Anforderungen der wissenschaftlichen Darstellungsweise nicht entsprochen wurde, so ist dies in keiner Weise der warmen Anerkennung hinderlich, welche das Buch auch von der Forschung verdient. Es ist ihm der Erfolg in der deutschen Glasindustrie sicher, und auch die Forschung wird durch dieses Buch starke Anregungen erfahren. *W. Eitel.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 23. Ammonium. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 8. Aufl. Berlin: Verlag Chemie, G. m. b. H. 1936. 601 S. 45 Abb. im Text. Geh. 96.50 RM.

In diesem Bande sind das Ammoniumion, Hydrazoniumion und Hydroxylammoniumion behandelt. Es genügt, an NH_4OH/H_2O, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)CO_3$ zu erinnern, um die ungeheure für die Technik notwendig gewordene und meist in ihrem Auftrage erarbeitete Tatsachenmenge verstehen zu können, welche in erstaunlich kondensierter Form vermittels Diagrammen usw. hier auf nur 520 S geboten wird. Es sind über umfangreiche Druck- und Temperaturbereiche die Löslichkeiten, Modifikationsänderungen, Partial- und Gesamtdrucke von Lösungen in übersichtlichen Figuren wiedergegeben, von denen früher nur vereinzelte Punkte mit zahlreichen Widersprüchen bekannt waren. Das Ganze ist ein Triumph der physikalischen Chemie. Vergleicht man damit, was etwa Vorkriegs-Sammelwerke bieten, so wird auf das eindruckvollste klar, was Massenarbeit bedeutet. Von dieser Diagrammdarstellung ist weiter ausgiebiger Gebrauch gemacht zum Vorteil der Kürze bei der Schilderung der vielen Dutzende von Doppel- und Mehrfachsalzen mit den Alkalimetallen. Den Abschluß machen mit 80 Seiten die Hydrazin- und Hydroxylaminsalze. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 59. Eisen A. Lief. 8. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 8. Aufl. Berlin: Verlag Chemie, G. m. b. H. 1936. 183 S. 92 Abb. im Text. Geh. 32.50 RM.

Nachdem in den beiden vorhergehenden Lieferungen des Abschnittes über *Fe* und *Fe/C* von den physikalischen Eigenschaften die magnetischen und elektrischen Größen behandelt waren, werden in dieser die mechanischen und thermischen auf 50 Seiten zusammengestellt. In dem folgenden Abschnitt wird die Besprechung der Legierungen angefangen, wobei Ergänzungen zu in Teil B behandelten Verbindungen unvermeidlich sind, darunter die so ungemein wichtigen wie *Fe/C/H* und *O* und *N* und *S*, *Fe/Si*, *Fe/C/Si* usw. Der Plan über die Gesamtbehandlung

des Eisens scheint jetzt in sehr erweiterter Form festzustehen: A. Element und Legierungen. B. Verbindungen. C. Technologische Prüfung. D. Elektrische und magnetische Eigenschaften der Legierungen. E. Korrosion. F. Nachweis der Fremdelemente. G. Gußeisen. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 35. Aluminium A. Lief. 4. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 8. Aufl. Berlin: Verlag Chemie, G. m. b. H. 1936. 147 S. 89 Abb. im Text. Geh. 24.— RM.

Nachdem das Element Aluminium in den 3 ersten Lieferungen abgeschlossen ist, beginnt mit der 4. Lieferung die Besprechung der Legierungen mit mehr als 50% *Al*, und zwar lediglich vom wissenschaftlich-technologischen Standpunkt ohne Rücksicht auf die schon im Ergänzungsband von Grützner besprochene Patentliteratur. Hier sind die Legierungen mit *Si* (allein schon 100 Seiten), *P*, *As*, *Sb*, *Bi* und Alkali- und Erdalkalimetallen behandelt, über welche eine in diesem Umfange wohl kaum vermutete Fülle von Untersuchungen vorliegt, welche äußerst förderlich für die Leichtmetallindustrie sein dürfte. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 59. Eisen Teil D. (Magnetische und elektrische Eigenschaften der legierten Werkstoffe.) Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 8. Aufl. Berlin: Verlag Chemie, G. m. b. H. 1936. 465 S. mit 342 Abb. im Text. Geh. 77.— RM.

Für den Chemiker pflegt der Magnetismus meist etwas Ungewohntes zu sein. Der Autor dieses Bandes, der bekannte Physiker v. Auwers, hat deshalb auf etwa 10 Seiten eine vortreffliche Übersicht für die Bedürfnisse des technischen Chemikers geschrieben mit einer Tabelle über die bis jetzt bekannten Legierungen mit besonderen magnetischen Eigenschaften unter Hinweis auf die Seitenzahl im Werk, sowie eine Patentsammlung. Im Werk selbst sind mit Zustandsdiagrammen und Figuren die physikalischen Eigenschaften der vielen Hunderte von eisenhaltigen und eisenfreien elektrotechnisch wichtigen Legierungen aufgeführt, während für die Eisenkohlenstofflegierungen dasselbe schon in Teil A erfolgt war. Bei den magnetischen Eigenschaften ist die Induktion, Suszeptibilität und Hysteresis, bei den elektrischen die Leitfähigkeit, Thermoelektrizität, Gleichrichteeffekt und Elektronenemission behandelt bei jeder Gruppe von Legierungen, so daß man eine zum Teil vollständige Übersicht über das riesige in voller Entwicklung befindliche Gebiet bekommt. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Nr. 36 Gallium; Nr. 37 Indium. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 8. Aufl. Berlin: Verlag Chemie, G. m. b. H. 1936. 100 und 114 S. je 8 Abb. im Text. Geh. 18.50 RM. und 21.— RM.

Die beiden Bände über die seltenen Elemente Indium und Gallium zeigen wiederum, in wie bemerkenswerter Weise unsere Kenntnisse in den letzten 10 bis 20 Jahren auch bei diesen dem Chemiker gewöhnlich wenig vertrauten Elementen zugenommen haben, besonders nach der Seite der physikalischen Konstanten hin. Von hohem Interesse sind die eingehenden Darlegungen, wie verbreitet diese Elemente sind, besonders das Gallium, so daß bei etwa auftretendem technischen

Bedarf durchaus die Möglichkeit der Deckung besteht. Bei der Besprechung, welche in gewohnter Weise eine erstaunliche Fülle von Material bringt, ist offenbar auf die Darstellung auch der Legierungen der Elemente besonderer Wert gelegt.

v. Wartenberg.

Eingegangene Bücher.

Actualités Scientifiques et Industrielles.

Nr. 334. Atomistique. Exposés publiés sous la direction de Jean Perrin. VII. Titeica, M. R.: Spectres de Vibration et Structure des Molécules Polyatomiques. 68 Seiten. 1936. 18.— Fr.

Nr. 338. Exposés sur la Physique des Solides. Publiés sous la direction de A. F. Joffé. III.—V. Kourtschatov: Le Champ Moléculaire dans les Diélectriques. (Le sel de Seignette.) 46 Seiten. 1936. 12.— Fr.

Nr. 339. Exposés sur la Théorie des Quanta. Publiés sous la direction de M. Léon Brillouin. Salomon, J.: VI. Théorie du Passage des Rayons cosmiques à travers la Matière. 65 Seiten. 1936. 18.— Fr.

Nr. 340. Congrès International de Physique organisé par l'Union Internationale de Physique et la Physical Society Londres 1934. I. Les Rayons Cosmiques. 46 Seiten. 1936. 10.— Fr.

Nr. 341. II. Transmutations. 82 Seiten. 1936. 18.— Fr.

Nr. 342. III. L'État Solide de la Matière. 71 Seiten. 1936. 18.— Fr.

Nr. 363. Exposés de Magnéto-Optique. Publiés sous la direction de A. Cotton. III. Fortrat, R.: L'Effet Zeeman dans les Spectres de Bandes. 38 Seiten. 1936. 12.— Fr.

Nr. 365. Théories Chimiques. Publiés sous la direction de M. G. Urbain. XV. Applications à la Chimie des Théories Modernes sur la Structure des Molécules. Allard, G.: Polarisation Diélectrique. 26 Seiten. 1936. 10.— Fr.

Nr. 366. XIV. Emschwiller, G.: Les Données Spectrales. 41 Seiten. 1936. 12.— Fr.

Nr. 374. Théories Chimiques. Publiées sous la direction de M. G. Urbain. XV. Rumpf, P.: La Théorie de L'Ion Amphotère. 50 Seiten. 1936. 12.— Fr.

Nr. 399. Exposés de Chimie-Physique. Publiées sous la direction de E. Darmois. IV. Freymann, R.: Les Ondes Hertziennes et la Structure Moléculaire. I: Méthodes d'étude du spectre hertzien. 38 Seiten. 1936. 10.— Fr.

Nr. 400. V. II: Absorption et dispersion dans la spectre hertzien. Applications. 62 Seiten. 1936. 15.— Fr.

(Paris: Hermann et Cie., Éditeurs.)

Böttger, W.: Die chemische Analyse. Bd. XXXIII: Brennecke — Fajans — Furman — Lang — Stamm: Neuere maßanalytische Methoden. 2. neubearbeitete und erweiterte Auflage. XIII und 234 Seiten. Mit 18 Abbildungen und 20 Tabellen. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1937.) Geh. 22.— RM, geb. 23.60 RM.

Chemiker-Taschenbuch. 58. Auflage. Herausgegeben von I. Koppel. I bis III. V und 616 Seiten. (Berlin: Julius Springer 1937.) Geb. 16.80 RM.

Collection des Actualités Radiobiologiques. Sous la Direction de MM. Dognon et Biancani. Ultra-Sons et Biologie. Par MM. A. Dognon et E. et H. Biancani. VII und 80 Seiten. (Paris: Gauthier-Villars 1937.) 25.— Fr.

Curie, Madame Pierre: Radioactivité. 563 Seiten. (Paris: Hermann & Cie. 1935.) 150.— Fr.

Debye, P.: Methoden zur Bestimmung der elektrischen und geometrischen Struktur von Molekülen. Nobel-Vortrag, gehalten am 10. Dezember 1936 in Stockholm. (Leipzig: S. Hirzel 1937.) 34 Seiten. Kart. 1.50 RM.

Ergebnisse der Enzymforschung. Herausgegeben von F. F. Nord und R. Weidenhagen. VI. Band. Mit Sachregister zu Band I bis VI. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937.) IX, 289 Seiten. Mit 41 Figuren. Geh. 22.— RM., geb. 23.60 RM.

Gibbs, J. Willard: A Commentary on the scientific Writings. In two Volumes. I. Donnan, F. G. — Haas, A.: Thermodynamics. XXIII und 742 Seiten. II. Haas, A.: Theoretical Physics. XX und 605 Seiten. (New-Haven: Yale University Press. 1936.) 2 Bände 10.— $.

Güntherschulze, S. und Betz, Hans: Elektrolyt-Kondensatoren. (Berlin: Verlag M. Krayn 1937.) IV, 178 Seiten. Geh. 14.— RM., geb. 16.— RM.

Gurney, R. W.: Ions in Solution. VII und 206 Seiten. (Cambridge: University Press 1936.) 50 s 6 d net.

Handbuch der allgemeinen Chemie. Unter Mitwirkung vieler Fachleute herausgegeben von Paul Walden. Band IX: R. Fricke und G. F. Hüttig (unter Mitwirkung von H. Zocher und Hj. Saechtling): Hydroxyde und Oxydhydrate. XX und 641 Seiten. Mit 115 Figuren im Text. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937.) Geh. 57.— RM., Hldr. 60.— RM.

Handbuch der Metallphysik. Herausgegeben von G. Masing. Band III. 1. Lieferung. Sachs, G.: Spanlose Formung der Metalle. Eigenspannungen in Metallen. 228 Seiten, 8 Seiten Register. 181 Abbildungen. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937.) Geh. 22.— RM.

Hermann, G. — May, E. — Vogel, Th.: Die Bedeutung der modernen Physik für die Theorie der Erkenntnis. VIII und 210 Seiten. (Leipzig: S. Hirzel 1937.) Kart. 6.50 RM.

Hohn, Hans: Chemische Analysen mit dem Polarographen. (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis. Herausgegeben von E. Zintl. Band III.) (Berlin: Julius Springer 1937.) VII, 102 Seiten. Mit 42 Abbildungen im Text und 3 Tafeln. Kart. 7.50 RM.

Hougen, O. A. und Watson, K. M.: Industrial Chemical Calculations. 2. Auflage. IX und 487 Seiten. (New York: John Wiley & Sons, Inc. London: Chapman & Hall, Ltd. 1936.) 22 s. 6 d. net.

Mikrochemie: Festschrift zum 80. Geburtstag von Hofrat Prof. Dr. Hans Molisch. VIII und 454 Seiten. Mit 1 Bildnis, 1 Tafel, 79 Abbildungen im Text und zahlreichen Tabellen. (Wien und Leipzig: Emil Haim & Co. 1936.) Geh. 28.— RM., geb. 30.— RM.

Neuere Fortschritte in den exakten Wissenschaften. Fünf Wiener Vorträge. Dritter Zyklus. Von Späth, Thirring, Mark, Heisenberg und Menger. 132 Seiten. (Leipzig und Wien: Franz Deuticke 1936.) Kart. 3.60 RM.

Nikitin, W.: Die Fedorow-Methode. IV und 109 Seiten mit 41 Abbildungen im Text und 7 Tafeln. (Berlin: Gebrüder Borntraeger 1936.) Geh. 12.40 RM.

OPPENHEIMER, CARL: Enzymologia. Vol. I. Fasc. 4 (30. November 1936). Fasc. 5 (24. Dezember 1936). (Den Haag: Dr. W. Junk 1936.) Subskriptionspreis pro Band (etwa 400 Seiten mit vielen Figuren, in 6 Heften). 15.— Holl. hfl.

OPPENHEIMER, CARL: Die Fermente und ihre Wirkungen. Supplement. Lieferung 6. Seite 783 bis 942. Mit 12 Abbildungen. (Den Haag: Dr. W. Junk 1936.) 10.— hfl.

RIEZLER, WOLFGANG: Einführung in die Kernphysik. VI und 188 Seiten. (Leipzig: Bibliographisches Institut A.-G. 1937.) Geb. 2.60 RM.

Safety in Mines Research Board. Paper No. 95. MASON, T. N. and WHEELER, R. V.: The Inflammation of Coal Dusts: The Effect of the Fineness of the Dust. 16 Seiten. (London: His Majesty's Stationery Office 1936.) 6 d net.

Safety in Mines Research Board. Paper No. 96. The Value of the Presence of Carbon Dioxide and Combined Water in the Dusts. 10 Seiten. (London: His Majesty's Stationery Office 1936.) 6 d net.

SCHMIDT, ERNST: Einführung in die technische Thermodynamik. VIII und 314 Seiten. Mit 182 Abbildungen im Text und 2 Dampftafeln. (Berlin: Julius Springer 1936.) Geb. 15.— RM.

Structure and Molecular Forces in (a) pure Liquids and (b) Solutions. A General Discussion. Sonderdruck aus „Transactions of the Faraday Society". (London: Gurney and Jackson 1936.) 282 Seiten. Geb. 12/6 d.

Union Internationale de Chimie.

Commission permanente de Thermochimie. Revue analytique et critique de Thermochimie organique. Appendices au 1er Rapport de la Commission. Deutsch von W. A. ROTH. Engl. u. franz. Übersetzung von L. J. P. KEFFLER. 42 Seiten. (Paris 1936.)

Table Internationale de Poids Atomiques. 7er Rapport de la Commission des Poids Atomiques. 39 Seiten. (Paris: 1937.)

WOLF, K. L. und TRIESCHMANN, H.-G.: Praktische Einführung in die physikalische Chemie. Erster Teil: Moleküle und Kräfte. VIII und 114 Seiten. (Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1937.) Kart. 4.80 RM.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. I. Vj. 37. 1200.

Der eutektische und peritektische Erstarrungsvorgang mit dem Freiheitsgrade 1 in Dreistofflegierungen.

Von

Jakob Schramm (Stuttgart) und **Hans-Joachim Luckert** (Berlin).

(Mit 22 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 2. 37.)

In den Arbeiten über Dreistofflegierungen ist bei Erstarrungsvorgängen mit dem Freiheitsgrade 1 häufig über eutektische und peritektische Reaktionen zu lesen („binäres Eutektikum" und „binäres Peritektikum"), ohne jedoch eine scharfe Kennzeichnung dieser Begriffe zu finden. Eine Bestimmung, was unter einer eutektischen und was unter einer peritektischen Reaktion zu verstehen ist, wird besonders dadurch erschwert, daß während der Erstarrung aus einer ursprünglich eutektischen Reaktion von einer bestimmten Temperatur ab eine peritektische werden kann oder umgekehrt aus einer peritektischen eine eutektische. Die Verschiedenartigkeit des monovarianten Erstarrungsvorganges spiegelt sich in den Gefügebildern wieder, die gerade deshalb so oft schwer zu deuten sind, weil man nicht weiß, welche Reaktionen aufgetreten und in welcher Reihenfolge sie aufeinander gefolgt sind. Die Frage nach den auftretenden Reaktionen und des Überganges einer Reaktion in eine andere wurde bereits gestellt, aber noch nicht eingehend behandelt. Aus diesem Grunde soll hier zunächst erläutert werden, was unter einer „binären eutektischen" und „binären peritektischen" Reaktion zu verstehen ist, ob und wo sie ineinander übergehen (Teil I). Alsdann wird das Problem rechnerisch-zeichnerisch behandelt (Teil II) und an einem Zahlenbeispiel die praktische Anwendung des rechnerisch-zeichnerischen Verfahrens (Teil III) gezeigt. Zum Schluß wird an Beispielen die Erstarrung einiger Legierungen besprochen (Teil IV), um zu beweisen, daß es möglich ist, das Gefüge der Legierungen, genau wie in Zweistoffsystemen, vorauszusagen.

I.

Unter einer peritektischen Erstarrung in binären Systemen versteht man im allgemeinen die Einwirkung einer Schmelze auf eine feste Phase (z. B. ε) unter Bildung einer neuen (z. B. η), wobei von jenen beiden alten Phasen eine ganz, die andere zum Teil verschwindet. Das umstehende Gefügebild (Fig. 1a) einer Kupferzinklegierung mit 5% *Cu* soll dies veranschaulichen. Die dunkle Phase (η) ist durch die peritektische Reaktion $\varepsilon + Sch \rightarrow \eta$ entstanden. Bei der Reaktion hat die ε-Phase (helle Kristalle) ihrer Menge nach abgenommen, die zweite Phase, die Schmelze, ist gänzlich verschwunden, so daß ε und η übriggeblieben sind. Aus der Schmelze ist ohne Änderung ihrer Zusammensetzung (1·7% *Cu*) eine neue Phase anderer Zusammen-

setzung (2·7 % Cu) entstanden, was nur unter Mitwirkung der dritten Phase ε möglich war. Diese Phase hat an die Schmelze denjenigen chemischen Stoff abgegeben, den sie neben ihren eigenen Stoffen zum Aufbau der neuen Phase benötigte. Im angenommenen Beispiel ist die mit der Schmelze reagierende feste Phase ε eine feste Lösung (12·5 % Cu). Zum Aufbau der Phase η hätte es genügt, wenn die ε-Phase an die Schmelze lediglich Kupfer, also einen Stoff abgegeben hätte. Daß sie aber gleichzeitig auch Zink, also ihren zweiten Stoff, an die Schmelze abgegeben hat, ist nach der Phasenregel wegen der Unveränderlichkeit der Zusammensetzung der drei an der Reaktion beteiligten Phasen notwendig, für den Reaktionsmechanismus selbst aber nicht wesentlich. Diese letztere Feststellung findet in ternären Systemen ihre Bestätigung, wo die miteinander reagierenden Phasen ihre Zusammensetzungen (z. B. ε, η und *Sch* in Fig. 1b) verändern können. Denn es ist z. B. wohl denkbar, daß von der ε-Phase nur ein einziger Stoff (z. B. F) zur Neubildung von η an die Schmelze abgegeben wird, während die beiden anderen Stoffe G und H kaum abnehmen, ja unter Umständen zunehmen. Dies Problem hat bereits MASING[1]) erkannt, hat es aber unseres Erachtens insofern nicht ausreichend behandelt, als er nur die mengenmäßige Ab- bzw. Zunahme der einzelnen Phasen betrachtet. Für den Gefügeaufbau halten wir aber außerdem



Fig. 1a.

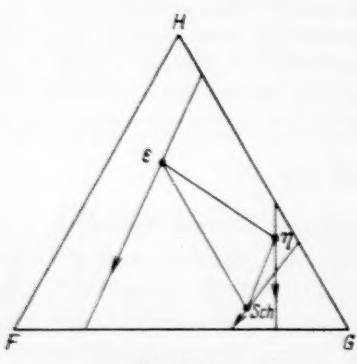


Fig. 1b.

[1]) MASING, G., Ternäre Systeme. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1933. S. 73.

die Zu- bzw. Abnahme der verschiedenen Stoffe innerhalb der einzelnen Phasen für entscheidend. Unsere Ansicht soll im folgenden etwas ausführlicher besprochen werden.

Wir betrachten noch einmal die im letzten Abschnitt zum Zwecke der Einführung bereits flüchtig erwähnte binäre peritektische Reaktion. Es mögen sich in Fig. 1b von dem ternären Mischkristall ε zuerst alle drei Stoffe an der Reaktion $\varepsilon + Sch \rightarrow \eta$ beteiligen, wodurch die Menge jedes einzelnen abnimmt. Es kann nun aber vorkommen, daß mit fortschreitender Reaktion von einer bestimmten Temperatur ab zunächst ein Stoff, etwa *F*, seine Menge nicht mehr vermindert, ja sogar wieder vermehrt. Bei einer etwas tiefer liegenden Temperatur könnte dasselbe bei *G* bemerkt werden, so daß schließlich nur noch *H* sich vermindert und dadurch kundgibt, daß es noch an einer Reaktion und zwar an einer peritektischen beteiligt ist. Daraus wird erkenntlich, daß, wenn das Ende einer peritektischen Reaktion ermittelt werden soll, festzustellen ist, wie lange, d. h. bis zu welcher tiefsten Temperatur ein Stoff des mit der Schmelze reagierenden Mischkristalles seine Menge vermindert. Die Ermittlung dieser tiefsten Temperatur ist von entscheidender Bedeutung, weil bei ihr die peritektische Reaktion — unter Voraussetzung, daß die Menge jedes Stoffes auch in der anderen festen Phase, η, zunimmt — in die eutektische übergeht. Der Übergang erfolgt durch eine eigenartige andere Reaktion (Schmelze $\rightarrow$ feste Phase η) von „unendlich kurzer Dauer“, die wegen ihrer Lage zwischen Peritektikum und Eutektikum als Zwischenreaktion bezeichnet werden soll. Diese Reaktion verläuft in einen „unendlich kleinen“ Temperaturintervall, deshalb ist auch die durch sie umgesetzte Menge unendlich klein. Obwohl in der Reaktionsgleichung nur zwei Phasen erscheinen, so ist es doch eine echte monovariante Reaktion, denn neben der Schmelze und η befindet sich im Reaktionsgemisch im Regelfalle noch ε. Daß letzteres nicht in der Gleichung erscheint, soll andeuten, daß für den weiteren Verlauf der Erstarrung als monovariante Reaktion das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von ε im „unendlich kleinen“ Temperaturintervall der Zwischenreaktion unwesentlich ist.

Bei der eutektischen Erstarrung bilden sich aus den die Schmelze ausmachenden chemischen Stoffen gleichzeitig zwei feste Phasen. Hierbei ist nicht allein der Umstand zu beachten, daß die Menge jeder der festen Phasen zu- und die Schmelze abnimmt, wie es von

Zweistofflegierungen bekannt ist, sondern das Entscheidende ist, daß auch die Menge jedes der drei Stoffe in jeder der festen Phasen zunimmt. Die eutektische Reaktion kann in derselben Weise in eine peritektische übergehen, wie nach früheren Ausführungen für Dreistofflegierungen in umgekehrter Richtung eine peritektische in eine eutektische übergegangen ist. Der Übergang findet bei der Temperatur statt, wo nach vorausgehender Zunahme der Menge jedes chemischen Stoffes in jeder der festen Phasen die Menge auch nur eines von den Stoffen in einer dieser Phasen (z. B. H in η) abzunehmen beginnt. Wenn in letzterem Falle auch die Menge jeder der festen Phasen noch weiterhin zunimmt, so hat man es nach dem schon oben Gesagten bereits mit einer peritektischen Reaktion zu tun. Da die Schmelze durch Diffusion einen Stoff aus dieser festen Phase (also H aus η) entzieht, so ist die Zunahme der Menge der festen Phase nur so denkbar, daß durch Aufnahme der beiden anderen chemischen Stoffe (F und G) aus der Schmelze der Verlust an jenem ersten Stoff nicht nur ausgeglichen, sondern die Menge der Phase noch vergrößert wird. Bei einer tieferen Temperatur kann auch die Menge eines zweiten Stoffes (z. B. G in η) abzunehmen beginnen, obwohl die Phasenmenge noch weiterhin zunehmen kann. Schließlich wird bei einer noch tieferen Temperatur auch die Menge des dritten Stoffes in dieser Phase (F in η) abnehmen, was selbstverständlich dann auch eine Abnahme der Phasenmenge zur Folge hat. Die Ermittlung der Temperatur, bei der die Menge eines Stoffes nach vorangegangener Zunahme aller Stoffe in den zwei festen Phasen abzunehmen beginnt, ist von Bedeutung: Diese Temperatur ist diejenige, bei der aus einer eutektischen eine peritektische Reaktion wird. Bei der Temperatur des Überganges tritt für ein „unendlich kleines" Temperaturintervall dt wieder eine Zwischenreaktion, $Sch \rightarrow \varepsilon$, auf.

Aus den Betrachtungen über die eutektische und peritektische Reaktion bei Dreistoffsystemen haben wir gesehen, daß im ersten Abschnitt der Erstarrung eine eutektische, im zweiten eine peritektische Reaktion auftreten kann oder umgekehrt. Bei der Temperatur des Überganges liegt jedesmal eine eigenartige Zwischenreaktion, durch die allerdings keine mengenmäßige Umsetzung stattfindet, da das zur Verfügung stehende Temperaturintervall gleich Null ist. Legierungen, die nur in einer Art, also entweder nur eutektisch oder nur peritektisch erstarren, kommen selbstverständlich auch vor. Die

vorausgegangenen Betrachtungen sollen in Fig. 1c und d an zwei einfachen Fällen erläutert werden.

Es handelt sich hier zwar um Sonderfälle, weil der Einfachheit halber angenommen wird, daß die zwei festen Phasen während der Erstarrung eine unveränderliche Zusammensetzung haben, nichtsdestoweniger sind sie zur Verständlichmachung sehr brauchbar. Betrachten wir in Fig. 1c die sich zwischen den festen Phasen ε und η und der auf der Kurve c sich verändernden Schmelze abspielenden Reaktionen, so scheidet z. B. die Legierung 1 zuerst primäre ε-Kristalle ab. Dann folgt bis $t = t_4$ die peritektische Reaktion $\varepsilon + Sch \rightarrow \eta$, von hier ab aber die eutektische $Sch \rightarrow \varepsilon + \eta$. Wie die Konodendreiecke, die man sich jeweilig eingezeichnet denken kann, mit Anwendung des Hebelgesetzes erkennen lassen, haben ε und damit auch alle drei Komponenten bis t_4 dauernd abgenommen, nehmen von jetzt an aber wieder zu. Bei $t = t_4$ liegt also der Übergang von peritektischer in eutektische Erstarrung. Hier ist die Menge von ε für das Temperaturintervall dt konstant. Es verläuft in diesem Temperaturintervall die monovariante Zwischenreaktion: $Sch \rightarrow \eta$. Bei Legierung 2 kommt nach Abscheidung von primärem ε sofort mit Beginn der monovarianten Reaktionen die Zwischenreaktion $Sch \rightarrow \eta$ und hierauf die eutektische Erstarrung $Sch \rightarrow \varepsilon + \eta$. Bei Legierung 3 erfolgt nach Ausscheidung primärer ε-Kristalle sofort die Bildung des Eutektikums $\varepsilon + \eta$. Geht man von eutektischer Erstarrung im binären System bei unveränderlicher Zusammensetzung der festen Phasen (ε und η) aus (Fig. 1d), so läßt sich leicht zeigen, wie die eutektische Erstarrung in eine peritektische $\eta + Sch \rightarrow \varepsilon$ übergeht, lediglich durch die monovariante Zwischenreaktion $Sch \rightarrow \varepsilon$ getrennt.

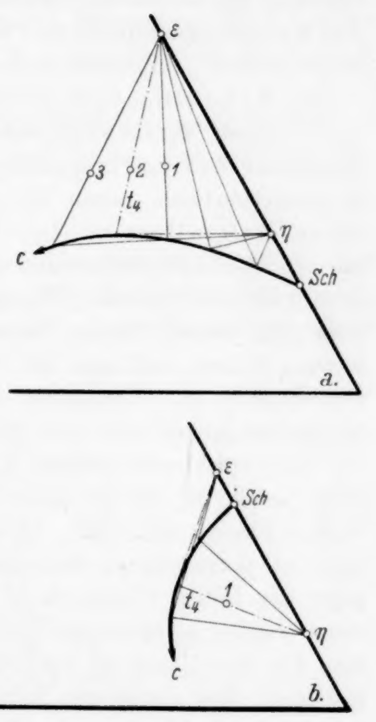


Fig. 1c und d.

Wenn während der Erstarrung alle drei Phasen ihre Zusammensetzung verändern, wie es in der Regel der Fall ist, so ist es erheblich schwieriger zu sagen, welche Legierung nur eutektisch oder nur peritektisch und welche im ersten Abschnitt peritektisch, im zweiten Abschnitt eutektisch, oder umgekehrt erstarrt und welche Reaktionen überhaupt auftreten. Wir wollen deshalb die bisherigen Erörterungen in einer Form zusammenfassen, die später die Anwendung des rechnerisch-zeichnerischen Verfahrens ermöglicht. Die von Masing angewendete und von uns als nicht zutreffend bezeichnete Regel lautet: „Man kann von einer binären (zweiphasigen) eutektischen Kristallisation sprechen, wenn dabei die Mengen beider beteiligten Kristallphasen zunehmen, während die Schmelze aufgezehrt wird, und umgekehrt von einer binären peritektischen Kristallisation, wenn die Menge der Schmelze und der einen Kristallart abnimmt.“ Dies gilt, wie wir gesehen haben, nur für Zweistoffsysteme und nur für den Fall in Dreistoffsystemen, der im letzten Abschnitt (Fig. 1c und d) besprochen worden ist, also wenn die beiden festen Phasen eine unveränderliche Zusammensetzung haben und nur die Schmelze in ihrer Zusammensetzung veränderlich ist. Verändern sich aber bei der Reaktion die Zusammensetzungen aller drei Phasen, so gilt folgendes:

Von einer eutektischen Erstarrung kann man nur dann sprechen, wenn die Menge jeder einzelnen Komponente in jeder der beiden Phasen zunimmt. In allen anderen Fällen handelt es sich um eine peritektische Reaktion, also auch dann, wenn die Menge jeder der festen Phasen wohl zunimmt, aber die Menge auch nur eines Stoffes in einer der Kristallarten abnimmt. Demnach kann man für den Übergang des Peritektikums in Eutektikum folgendes festlegen: Bei dauernder Abnahme der Schmelze und dauernder Zunahme der Mengen aller drei Komponenten in einer Kristallart (z. B. η) liegt die Grenze zwischen Peritektikum und Eutektikum nicht dort, wo die Menge der anderen Kristallart (z. B. ε) einen Mindestwert hat, sondern dort, wo die Menge eines chemischen Stoffes in dieser anderen Kristallart (ε) einen Mindestwert hat. Da in einer Phase der gleichen Legierung für die verschiedenen Komponenten die Mindestwerte bei verschiedenen Temperaturen auftreten, ist für den Übergang Peritektikum-Eutektikum stets die niedrigste Temperatur entscheidend. Sinngemäß findet der Übergang des

Eutektikums in ein Peritektikum dort statt, wo bei dauernder Abnahme der Schmelze und dauernder Zunahme von allen drei Komponenten in jeder der beiden festen Phasen die Menge einer Komponente in einer der festen Phasen einen Höchstwert erreicht und dann abnimmt. Da die drei Komponenten einer Kristallart in einer Legierung meistens bei drei verschiedenen Temperaturen die Höchstwerte ihrer Mengen aufweisen, ist für den Übergang, im Gegensatz zu dem Übergang der peritektischen in eutektische Erstarrung, die höchste Temperatur, bei der für eine der Komponenten ein Höchstwert auftritt, maßgebend.

Die soeben beschriebenen Gesetzmäßigkeiten spiegeln sich in dem Gefüge der Legierungen wider und finden dadurch eine Bestätigung ihrer Richtigkeit.

II.

1. Zur rechnerischen und zeichnerischen Behandlung führen wir zunächst das Konzentrationsdreieck ein (Fig. 2) mit den Eckpunkten F, G, H, deren Koordinaten in einem beliebig liegenden rechtwinkligen

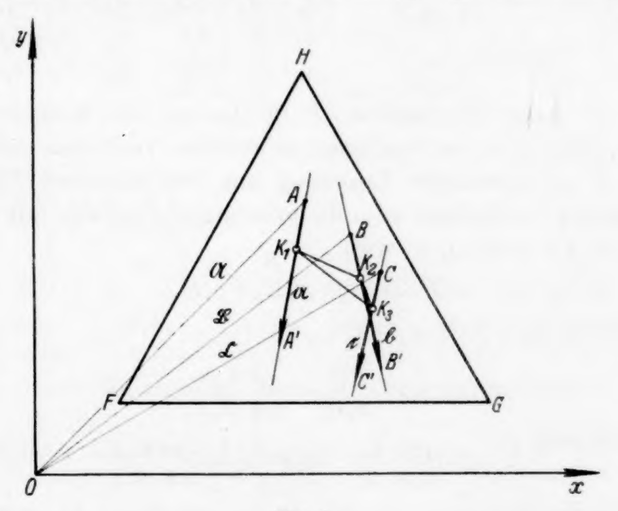


Fig. 2.

Koordinatensystem die Werte F_1, F_2 bzw. G_1, G_2 bzw. H_1, H_2 haben mögen. Im Verlaufe der monovarianten Reaktionen zwischen ε, η und *Sch* mögen sich die Eckpunkte der Konodendreiecke auf Geraden bewegen, deren Richtung und Lage wir durch Vektoren $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \mathfrak{c}$ (Kom-

ponenten a_1, a_2; b_1, b_2; c_1, c_2) für die Phasen ε, η und *Sch* bestimmen können. Die Anfangspunkte dieser Strecken seien durch die Ortsvektoren $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}$ (mit den Komponenten A_1, A_2; B_1, B_2; C_1, C_2, die gleichzeitig die Koordinaten dieser Punkte sind), die Endpunkte entsprechend durch $\mathfrak{A}', \mathfrak{B}', \mathfrak{C}'$ festgelegt. Die Temperatur im Konodendreieck ABC betrage T_1, im Konodendreieck $A'B'C'$ T_2. Durch Einführung des Parameters $t = (T - T_1)/(T_2 - T_1)$ vollziehen sich die monovarianten Reaktionen von $t = 0$ bis $t = 1$. Jedem Konodendreieck $K_1 K_2 K_3$ (Fig. 2) können wir also einen Parameterwert t zwischen 0 und 1 zuordnen. Für die Dreieckspunkte, die auf der ε-, η- oder *Sch*-Geraden liegen, erhält man unter Benutzung bekannter Sätze über Vektoren die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{r}_1 = \mathfrak{A} + \mathfrak{a}t, \quad \mathfrak{r}_2 = \mathfrak{B} + \mathfrak{b}t, \\ \mathfrak{r}_3 = \mathfrak{C} + \mathfrak{c}t; \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

die Koordinaten der Phasen K_1, K_2, K_3 für irgend ein t sind also

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= A_1 + a_1 t, & y_1 &= A_2 + a_2 t \\ x_2 &= B_1 + b_1 t, & y_2 &= B_2 + b_2 t \\ x_3 &= C_1 + c_1 t, & y_3 &= C_2 + c_2 t. \end{aligned}\right\} \quad (1\,\mathrm{a})$$

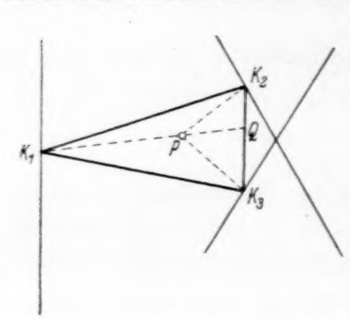


Fig. 3.

Durch die Lage des Punktes P im Innern des Konodendreiecks $K_1 K_2 K_3$ (Fig. 3) ist nun bestimmt, in welchem Verhältnis sich die dem Punkte P entsprechende Legierung aus den einzelnen Phasen zusammensetzt; bezeichnet man die prozentualen Anteile mit v_1, v_2, v_3, $v_1 + v_2 + v_3 = 1$ (100%), so wird

$$P = v_1 K_1 + v_2 K_2 + v_3 K_3; \quad (2)$$

hierin erhält man z. B. v_1 als

$$v_1 = \frac{\overline{PQ}}{\overline{K_1 Q}} = \frac{\triangle P K_2 K_3}{\triangle K_1 K_2 K_3}. \quad (3)$$

Genau so wird

$$v_2 = \frac{\triangle P K_3 K_1}{\triangle K_1 K_2 K_3} \quad \text{und} \quad v_3 = \frac{\triangle P K_1 K_2}{\triangle K_1 K_2 K_3}.$$

Weiterhin kann man die Phasen ε, η und *Sch* in die prozentualen Anteile ihrer Komponenten F, G, H zerlegen. Für die ε-Phase erhält man

$$K_1 = w_{1f} F + w_{1g} G + w_{1h} H,$$

mit $w_{1f} + w_{1g} + w_{1h} = 1$ (100%). Somit kann man angeben, welchen Anteil eine Legierung P an den Komponenten in den verschiedenen

Phasen bei einer bestimmten durch t festgelegten Temperatur hat; z. B. ist die Menge an dem Stoff F in der Phase ε für die Legierung P

$$u_{1f} = v_1 \cdot w_{1f} = \frac{\triangle PK_2K_3}{\triangle K_1K_2K_3} \cdot \frac{\triangle K_1GH}{\triangle FGH}. \tag{4}$$

Der Punkt P liegt nun aber in verschiedenen Konodendreiecken, für die $t_1 \leqq t \leqq t_2$ gelte. Der Anteil an einer Komponente in einer bestimmten Phase ändert sich also während des Verlaufs der monovarianten Reaktionen, d. h. u ist eine Funktion von t. Die Aufgabe besteht jetzt darin, zu untersuchen, ob und wo ein Extremwert von u auftritt, d. h. für welches t der Ausdruck $du/dt = 0$ wird.

2. In den Formeln für v_1, v_2, v_3 tritt als gemeinsamer Nenner der Inhalt des Konodendreiecks $K_1K_2K_3$ auf, den wir zunächst berechnen wollen. Man erhält

$$2 \cdot \triangle K_1K_2K_3 = \begin{vmatrix} x_1 y_1 & 1 \\ x_2 y_2 & 1 \\ x_3 y_3 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A_1 + a_1 t & A_2 + a_2 t & 1 \\ B_1 + b_1 t & B_2 + b_2 t & 1 \\ C_1 + c_1 t & C_2 + c_2 t & 1 \end{vmatrix} \tag{5}$$

oder umgeformt

$$= \begin{vmatrix} a_1 a_2 & 1 \\ b_1 b_2 & 1 \\ c_1 c_2 & 1 \end{vmatrix} \cdot t^2 + \left\{ \begin{vmatrix} a_1 A_2 & 1 \\ b_1 B_2 & 1 \\ c_1 C_2 & 1 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} A_1 a_2 & 1 \\ B_1 b_2 & 1 \\ C_1 c_2 & 1 \end{vmatrix} \right\} t + \begin{vmatrix} A_1 A_2 & 1 \\ B_1 B_2 & 1 \\ C_1 C_2 & 1 \end{vmatrix} = \varkappa t^2 + \lambda t + \mu;$$

darin ist

$$\varkappa = \begin{vmatrix} a_1 a_2 & 1 \\ b_1 b_2 & 1 \\ c_1 c_2 & 1 \end{vmatrix}, \qquad \mu = \begin{vmatrix} A_1 A_2 & 1 \\ B_1 B_2 & 1 \\ C_1 C_2 & 1 \end{vmatrix}, \tag{5a}$$

und

$$\begin{aligned} \lambda &= \begin{vmatrix} a_1 A_2 & 1 \\ b_1 B_2 & 1 \\ c_1 C_2 & 1 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} A_1 a_2 & 1 \\ B_1 b_2 & 1 \\ C_1 c_2 & 1 \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ B_1 - C_1 & B_2 - C_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b_1 & b_2 \\ C_1 - A_1 & C_2 - A_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} c_1 & c_2 \\ A_1 - B_1 & A_2 - B_2 \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ B_1 & B_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} B_1 & B_2 \\ c_1 & c_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} c_1 & c_2 \\ A_1 & A_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} A_1 & A_2 \\ b_1 & b_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b_1 & b_2 \\ C_1 & C_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} C_1 & C_2 \\ a_1 & a_2 \end{vmatrix} \end{aligned}$$

(wie sich durch Anwendung einfacher Determinantensätze ergibt) gesetzt.

Der Zähler von v_1 wird, doppelt genommen

$$\left.\begin{aligned} 2 \cdot \triangle PK_2K_3 &= \begin{vmatrix} x & y & 1 \\ B_1 + b_1 t & B_2 + b_2 t & 1 \\ C_1 + c_1 t & C_2 + c_2 t & 1 \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} b_1 b_2 \\ c_1 c_2 \end{vmatrix} \cdot t^2 + \left\{ \begin{vmatrix} B_1 b_2 \\ C_1 c_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b_1 B_2 \\ c_1 C_2 \end{vmatrix} + x(b_2 - c_2) - y(b_1 - c_1) \right\} \cdot t \\ &\quad + \begin{vmatrix} x & y & 1 \\ B_1 B_2 & 1 \\ C_1 C_2 & 1 \end{vmatrix}, \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

also wieder eine quadratische Funktion von t, deren Koeffizienten lineare Funktionen von x und y sind. Setzen wir zur Abkürzung

$$\left.\begin{aligned}
&\begin{vmatrix} b_1 b_2 \\ c_1 c_2 \end{vmatrix} = m_1 \\
&\begin{vmatrix} B_1 b_2 \\ C_1 c_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b_1 B_2 \\ c_1 C_2 \end{vmatrix} + x(b_2 - c_2) - y(b_1 - c_1) = n_{1\alpha} + p_{1\alpha} x + q_{1\alpha} y = l_{1\alpha}(x, y) \\
&\begin{vmatrix} x & y & 1 \\ B_1 & B_2 & 1 \\ C_1 & C_2 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} B_1 B_2 \\ C_1 C_2 \end{vmatrix} + x(B_2 - C_2) - y(B_1 - C_1) = n_{1\beta} + p_{1\beta} x + q_{1\beta} y = L_{1\beta}(x, y),
\end{aligned}\right\} \quad (6\,a)$$

so wird

$$v_1 = \frac{m_1 t^2 + l_{1\alpha}(x, y)\, t + L_{1\beta}(x, y)}{\varkappa t^2 + \lambda t + \mu}. \quad (7)$$

Dabei bedeutet der Index 1, daß sich die Größen auf die ε-Phase beziehen.

Für w_{1f} erhält man

$$\left.\begin{aligned}
w_{1f} &= \frac{\triangle K_1 GH}{\triangle FGH} = \frac{\begin{vmatrix} x & y & 1 \\ g_1 & g_2 & 1 \\ h_1 & h_2 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} f_1 & f_2 & 1 \\ g_1 & g_2 & 1 \\ h_1 & h_2 & 1 \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} A_1 + a_1 t & A_2 + a_2 t & 1 \\ g_1 & g_2 & 1 \\ h_1 & h_2 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} f_1 & f_2 & 1 \\ g_1 & g_2 & 1 \\ h_1 & h_2 & 1 \end{vmatrix}} \\
&= \frac{\begin{vmatrix} A_1 & A_2 & 1 \\ g_1 & g_2 & 1 \\ h_1 & h_2 & 1 \end{vmatrix}}{D} + \frac{\begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ g_1 - h_1 & g_2 - h_2 \end{vmatrix}}{D}\, t = R_{1f} + r_{1f} \cdot t;
\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

hierin ist D gleich dem doppelten Inhalt des Konzentrationsdreiecks, und

$$R_{1f} = \begin{vmatrix} A_1 & A_2 & 1 \\ g_1 & g_2 & 1 \\ h_1 & h_2 & 1 \end{vmatrix} : D, \qquad r_{1f} = \begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ g_1 - h_1 & g_2 - h_2 \end{vmatrix} : D. \quad (8\,a)$$

Entsprechend wird

$$\left.\begin{aligned}
w_{1g} &= \frac{\begin{vmatrix} A_1 & A_2 & 1 \\ h_1 & h_2 & 1 \\ f_1 & f_2 & 1 \end{vmatrix}}{D} + \frac{\begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ h_1 - f_1 & h_2 - f_2 \end{vmatrix}}{D} \cdot t = R_{1g} + r_{1g} t, \\
w_{1h} &= \frac{\begin{vmatrix} A_1 & A_2 & 1 \\ f_1 & f_2 & 1 \\ g_1 & g_2 & 1 \end{vmatrix}}{D} + \frac{\begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ f_1 - g_1 & f_2 - g_2 \end{vmatrix}}{D} \cdot t = R_{1h} + r_{1h} t.
\end{aligned}\right\} \quad (8\,b)$$

Da nun

$$w_{1f} + w_{1g} + w_{1h} = (R_{1f} + R_{1g} + R_{1h}) + (r_{1f} + r_{1g} + r_{1h}) \cdot t = 1$$

sein muß für jedes t, müssen die Beziehungen bestehen

$$R_{1f} + R_{1g} + R_{1h} = 1,$$
$$r_{1f} + r_{1g} + r_{1h} = 0.$$

Wir haben jetzt für u den endgültigen Ausdruck — als Funktion von t — gefunden. Lassen wir den Index f bzw. g bzw. h fort, so wird

$$u_1 = v_1 \cdot w_1 = \frac{m_1 t^2 + l_{1\alpha} \cdot t + L_{1\beta}}{\varkappa t^2 + \lambda t + \mu} \cdot (R_1 + r_1 t). \tag{9}$$

Für die anderen Phasen (η und *Sch*) können wir die entsprechenden Formeln erhalten durch cyclische Vertauschung der zu einzelnen Phasen gehörenden Zahlengrößen, wie es in nachstehender Tabelle angegeben ist.

Tabelle 1.

Phase	ε	η	*Sch*	ε	η
Index bei m, n, p, q, l, L	1	2	3	1	2
Komponenten des Ortsvektors . .	A_1	B_1	C_1	A_1	B_1
	A_2	B_2	C_2	A_2	B_2
Komponenten des Richtungsvektors	a_1	b_1	c_1	a_1	b_1
	a_2	b_2	c_2	a_2	b_2

Wollen wir z. B. die Formeln für η haben, so brauchen wir nur die für ε geltenden Spalten um eine Stelle nach rechts zu verschieben, d. h. wir setzen z. B. statt des Index 1 jetzt 2; statt B_2, C_2; statt c_1, a_1; statt a_2, b_2 usw.

So wird also

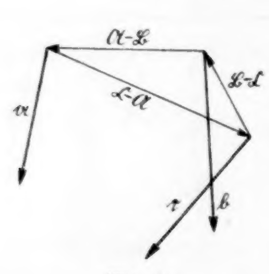
$$u_{2(f,g,h)} = \frac{m_2 t^2 + l_{2\alpha} \cdot t + L_{2\alpha}}{\varkappa t^2 + \lambda t + \mu} [R_{2(f,g,h)} + r_{2(f,g,h)} \cdot t].$$

Hierin ist z. B.: $m_2 = \begin{vmatrix} c_1 c_2 \\ a_1 a_2 \end{vmatrix}$.

Wir wollen uns daher im folgenden nur auf die Behandlung der ε-Phase beschränken.

3. Allen in der Formel (9) auftretenden Größen kann man eine anschauliche Erklärung geben. So ist μ der doppelte — natürlich mit Vorzeichen genommene — Inhalt des Konodendreiecks für $t=0$: $2 \cdot \triangle_0 = \mu$. $\varkappa$ ist der doppelte Inhalt des Dreiecks, das von den Endpunkten der Vektoren $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ gebildet wird, wenn diese drei Vektoren von einem Punkte aus gezeichnet werden. Der doppelte Inhalt des Konodendreiecks für $t=1$, also des aus den drei Endpunkten der ε-, η- und *Sch*-Strecken gebildeten Dreiecks, ist nach Formel (5) $2 \cdot \triangle_1 = \varkappa + \lambda + \mu$. λ, das gleich der Differenz $2\triangle_1 - \varkappa - \mu$ ist, erhält man auch als Summe der Inhalte der Parallelogramme, die aus den Vektoren $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{B} - \mathfrak{C}$,

$\mathfrak{b}$ und $\mathfrak{C} - \mathfrak{A}$, $\mathfrak{c}$ und $\mathfrak{A} - \mathfrak{B}$ (siehe Fig. 4a) aufgespannt werden. (Für den Fall, daß die Anfangspunkte von $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$ und $\mathfrak{c}$ in eine Gerade fallen, vereinfacht sich die Konstruktion, wie in Fig. 4b angegeben: Lot von A', B', C' auf die Senkrechte in B auf ABC gibt die Punkte A'', B'', C'', dann ist λ gleich dem doppelten Inhalt der Dreiecke $\triangle A''BC + \triangle B''CA + \triangle C''AB$, d. h. gleich dem doppelten Inhalt der schraffierten Dreiecke $A''B''C + C''AB''$; Umlaufsinn beachten!)


Fig. 4a.

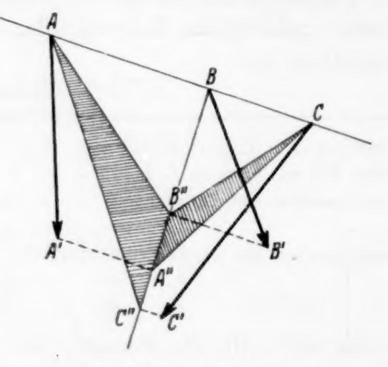


Fig. 4b.

Dabei wird der Inhalt positiv genommen, wenn der Drehsinn von dem ersten zum zweiten Vektor gleich dem Gegenzeigersinn ist.

Weiterhin ist m_1 der Inhalt des aus den Vektoren $\mathfrak{b}$ und $\mathfrak{c}$ aufgespannten Parallelogramms.

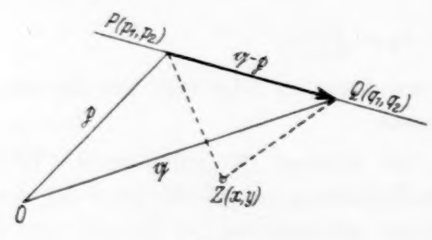


Fig. 5.

Zur Erklärung von $l_{1\alpha}$ und $L_{1\beta}$ (Fig. 5) beachten wir, daß die Gleichung einer Geraden durch zwei Punkte P und Q mit den Koordinaten p_1, p_2 und q_1, q_2 [bzw. den Ortsvektoren $\mathfrak{p}(p_1, p_2)$ und $\mathfrak{q}(q_1, q_2)$] gegeben ist durch

$$\begin{vmatrix} x & y & 1 \\ p_1 & p_2 & 1 \\ q_1 & q_2 & 1 \end{vmatrix} = 0 = x(p_2 - q_2) - y(p_1 - q_1) + \begin{vmatrix} p_1 & p_2 \\ q_1 & q_2 \end{vmatrix}. \tag{10}$$

In dieser Form ist der Geraden ein Vektor $\mathfrak{q} - \mathfrak{p}$ zugeordnet, also die gerichtete Verbindungsstrecke $\overrightarrow{PQ}$. Setzt man in die Gleichung die Koordinaten irgendeines Punktes $Z(x, y)$ ein, so erhält man den aus den Punkten ZPQ gebildeten Dreiecksinhalt, oder anders ausgedrückt, die senkrechte Entfernung des Punktes Z von der Geraden, gemessen in Längeneinheiten des Vektors $\overrightarrow{PQ} = \mathfrak{q} - \mathfrak{p}$, und zwar negativ, wenn der Punkt Z auf der rechten Seite der in Richtung $\overrightarrow{PQ}$ durchlaufenen Geraden liegt, positiv, wenn er auf der linken Seite liegt.

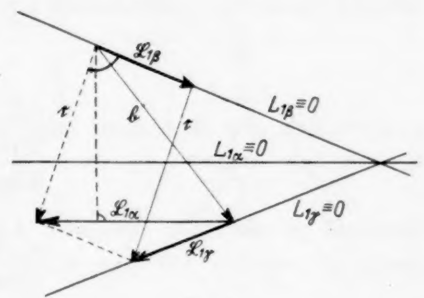


Fig. 6.

Daraus ergibt sich, daß $L_{1\beta} \equiv 0$ nach (6a) die Gleichung der Geraden durch die Anfangspunkte von $\mathfrak{b}$ und $\mathfrak{c}$ ist (Fig. 6). Die Gleichung der Geraden durch die Endpunkte von $\mathfrak{b}$ und $\mathfrak{c}$, die wir mit $L_{1\gamma} \equiv 0$ bezeichnen mögen, lautet

$$L_{1\gamma} = \begin{vmatrix} x & y & 1 \\ B_1 + b_1 & B_2 + b_2 & 1 \\ C_1 + c_1 & C_2 + c_2 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x & y & 1 \\ B_1 & B_2 & 1 \\ C_1 & C_2 & 1 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} x & 0 & 1 \\ B_1 & b_2 & 1 \\ C_1 & c_2 & 1 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 0 & y & 1 \\ b_1 & B_2 & 1 \\ c_1 & C_2 & 1 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b_1 & b_2 \\ c_1 & c_2 \end{vmatrix} \quad (11)$$

$$= L_{1\beta} + l_{1\alpha} + m_1. \quad (11')$$

Nennen wir die zu $l_{1\alpha} = 0$ parallele Gerade

$$l_{1\alpha} + m_1 = L_{1\alpha} = 0 = m_1 + n_{1\alpha} + p_{1\alpha}x + q_{1\alpha}y, \quad (11'')$$

so wird

$$L_{1\gamma} = L_{1\beta} + L_{1\alpha}, \quad (11\,a)$$

d. h. $L_{1\alpha} = L_{1\beta} - L_{1\gamma}$ geht durch den Schnittpunkt von $L_{1\beta}$ und $L_{1\gamma}$ und hat die Richtung von $l_{1\alpha}$, die man ja dadurch bekommen kann, daß man wegen

$$l_{1\alpha} = x(b_2 - c_2) - y(b_1 - c_1) + n_{1\alpha} = \begin{vmatrix} x & y & 1 \\ b_1 & b_2 & 1 \\ c_1 & c_2 & 1 \end{vmatrix} + n_{1\alpha} - m_1 \quad (12)$$

die Gerade zeichnet, die durch die Endpunkte der von einem Punkte aus aufgetragenen Vektoren $\mathfrak{b}$ und $\mathfrak{c}$ geht.

Die Konstruktion von $L_{1\alpha} = 0$ erkennt man sofort aus der Fig. 6. $l_{1\alpha} = L_{1\alpha} - m_1 \equiv 0$ ist die um den Abstand des Punktes B vom Vektor $\mathfrak{c} - \mathfrak{b}$ nach rechts parallel verschobene Gerade.

Die Größen R und r lassen sich ebenfalls leicht deuten. Die Werte R_{1f}, R_{1g}, R_{1h} sind einfach die Konzentrationen der „Legierung“

A an F, G und H, woraus wie oben folgt, daß die Summe dieser drei Zahlen gleich 1 sein muß.

Bezeichnet man die Zusammensetzung der „Legierung" A' (Fig. 7), deren Lage durch den Endpunkt von $\mathfrak{a}$ bestimmt ist, mit R', so wird z. B.

$$\left.\begin{aligned} R'_{1f} &= R_{1f} + \frac{\triangle A'AH}{\triangle FGH} + \frac{\triangle AA'G}{\triangle FGH} \\ &= R_{1f} + \frac{\triangle A''GH}{\triangle FGH} = R_{1f} + \frac{1}{D}\begin{vmatrix} h_1 - g_1 & h_2 - g_2 \\ a_1 & a_2 \end{vmatrix}. \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

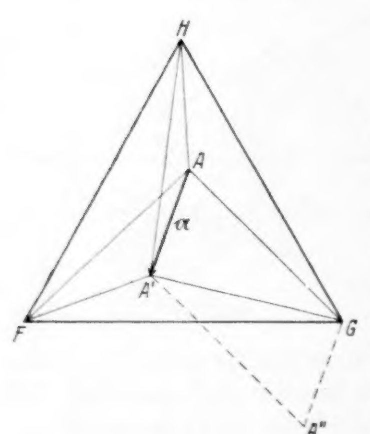


Fig. 7.

Die letzte Determinante ist aber gleich

$$\begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ g_1 - h_1 & g_2 - h_2 \end{vmatrix};$$

das gibt nach Division mit D den Wert r_{1f}, daher ist $R'_{1f} = R_{1f} + r_{1f}$. Allgemein wird also

$$r_1 = R'_1 - R_1,$$

so daß man die r_1-Werte als Differenzen der Zusammensetzung der durch Anfangs- und Endpunkt von $\mathfrak{a}$ bestimmten Legierungen erhält. Hieraus ergibt sich wie früher, daß die Summe der r-Werte Null sein muß.

4. In manchen Fällen werden die Gleichgewichtslinien auf einer Geraden anfangen und enden, d. h. für $t=0$ und für $t=1$ arten die Konodendreiecke in Geraden aus. Ist das nicht der Fall, so kann man untersuchen, für welche t-Werte der Dreiecksinhalt verschwindet, also

$$2\triangle = \varkappa t^2 + \lambda t + \mu = 0 \quad (5')$$

wird. Wir unterscheiden die beiden Fälle I: $\varkappa \neq 0$ und II: $\varkappa = 0$; für den zweiten kann wegen $\lambda t + \mu = 0$ nur für einen t-Wert der Dreiecksinhalt verschwinden.

Im Falle I erhält man aus (5')

$$t_{1,2} = -\lambda/2\varkappa \pm \sqrt{(\lambda^2 - 4\varkappa\mu)/4\varkappa^2}, \quad (5'')$$

d. h. zwei verschiedene reelle Werte, falls $\lambda^2 - 4\varkappa\mu > 0$: Fall Ia; das wollen wir aber zunächst voraussetzen, oder mit anderen Worten, wir wollen zunächst den allgemeinen Fall behandeln, daß es zwei in Geraden ausartende Konodendreiecke gibt. [Für $\lambda^2 = 4\varkappa\mu$ (Fall Ib), gibt es nur eine ausartende Gerade, während für $\lambda^2 < 4\varkappa\mu$ (Fall Ic),

bei keinem t-Wert der Konodendreiecksinhalt verschwindet. Diese Fälle, wie auch den Fall II, werden wir am Schlusse kurz besprechen.]

Gibt es zwei t-Werte, t_1 und t_2, für die die Konodendreiecke in Geraden ausarten, so führen wir natürlich die Richtungsvektoren (und damit die Ortsvektoren) so ein, daß die Gleichgewichtslinien auf der einen Geraden anfangen und auf der anderen enden, und wählen der Einfachheit halber den Parameter t wieder so, daß er zwischen den beiden Geraden die Werte von 0 bis 1 durchläuft. Versehen wir zur Unterscheidung die alten Größen mit einem Akzent, so wird also t bestimmt durch

$$t = \frac{t' - t'_1}{t'_2 - t'_1}\,.$$

Da für $t=0$ und $t=1$ $\triangle=0$ wird, folgt nach 3 (S. 83), daß $2\cdot\triangle_{t=0} = \mu = 0$ und $2\cdot\triangle_{t=1} = \varkappa+\lambda+\mu = \varkappa+\lambda = 0$ ist, woraus sich $\varkappa=-\lambda$ und somit $2\triangle = \varkappa t(t-1)$ ergibt.

5. Wir untersuchen für Fall I, zunächst der Fassung Masings entsprechend, für welches t die Menge $v_1(t)$ der ε-Phase zu einem Extremwert wird. Es war

$$v_1(t) = \frac{m_1 t^2 + l_{1\alpha}\cdot t + L_{1\beta}}{\varkappa t^2 + \lambda t + \mu} = \frac{m_1 t^2 + l_{1\alpha}\cdot t + L_{1\beta}}{\varkappa t(t-1)} \tag{7'}$$

oder nach Division

$$v_1(t) = \frac{m_1}{\varkappa} + \frac{(l_{1\alpha} + m_1)t + L_{1\beta}}{\varkappa(t^2-t)} = \frac{m_1}{\varkappa} + \frac{L_{1\alpha}t + L_{1\beta}}{\varkappa(t^2-t)}\,. \tag{7''}$$

Die Ableitung nach t ergibt

$$\frac{dv_1(t)}{dt} = \frac{1}{\varkappa t^2\cdot(t-1)^2}[(t^2-t)\cdot L_{1\alpha} - (L_{1\alpha}t + L_{1\beta})\cdot(2t-1)]. \tag{14}$$

Für $dv_1(t)/dt=0$ erhält man somit eine quadratische Gleichung für t:

$$-L_{1\alpha}t^2 - 2L_{1\beta}\cdot t + L_{1\beta} = 0, \quad \text{bzw.} \quad -L_{1\gamma}t^2 + L_{1\beta}(1-t)^2 = 0 \tag{15}$$

oder nach Division durch $-L_{1\alpha}$ und mit $L_{1\beta}/L_{1\alpha} = z$:

$$t^2 + 2zt - z = 0. \tag{15a}$$

Die beiden Wurzeln der Gleichung werden

$$t_{1,2} = -z \pm \sqrt{z^2+z}\,. \tag{16}$$

Der hier auftretende Radikand wird 0, wenn $z=0$ oder $z=-1$; er wird negativ, wenn z einen Wert zwischen 0 und -1 hat; was aber diese Werte von z bedeuten, werden wir sogleich sehen. Zu jeder Legierung $P(x, y)$ gehören also im allgemeinen zwei t-Werte und damit zwei Dreiecke, für welche die Menge an ε ein Extremum wird. Dabei erhält man für alle die Punkte dieselben Werte, für die $L_{1\beta}(x,y)/L_{1\alpha}(x,y)$

gleich einem konstanten Wert z wird. Das liefert aber die Gleichung einer Geraden, die wegen $L_{1\beta} - L_{1\alpha} z \equiv 0$ durch den Schnittpunkt von $L_{1\alpha}$ und $L_{1\beta}$ (oder wie oben ausgeführt, durch den Schnittpunkt von $L_{1\beta}$ und $L_{1\gamma}$) geht. Für $z = 0$ erhält man $L_{1\beta} \equiv 0$, für $z = -1$ $L_{1\gamma} \equiv 0$, d. h. gerade die beiden ausartenden Geraden. Dieser Fall, in dem nach der Formel (16) Doppelwurzeln sich ergeben würden, hat also kein Interesse. Für Werte von z zwischen -1 und 0 erhält man Punkte im Außenraum des durch die ausartenden Geraden und den Schnittpunkt der Gleichgewichtslinien für η und *Sch* bestimmten Winkels; für diese Punkte im Außenraum liegt also kein Extremum vor.

Zur Entscheidung, ob ein Maximum oder Minimum vorliegt, bilden wir die zweite Ableitung von $v_1(t)$; setzen wir für den Nenner in (14) $\varkappa N$, so wird an den Extremstellen

$$\frac{d^2 v_1}{dt^2} = \frac{1}{\varkappa N}(-2tL_{1\alpha} - 2L_{1\beta}) = -\frac{2L_{1\alpha}}{\varkappa N}(t+z) = \mp \frac{2L_{1\alpha}}{\varkappa N}\sqrt{z^2+z}. \quad (14')$$

Je nach dem Vorzeichen von $L_{1\alpha}$ und $\varkappa$ erhält man für den einen t-Wert ein Maximum oder Minimum, für den andern umgekehrt ein Minimum oder Maximum.

Die Gleichung (15a) kann man aber auch so auffassen, daß bei konstantem t sich die Gleichung einer Geraden ergibt. Zu jedem Konodendreieck t gehört demnach eine Gerade, deren Punkte die Eigenschaft haben, daß für sie in diesem Dreieck die v_1-Komponente ein Extremwert wird; natürlich gilt dies nur für die Punkte der Geraden im Dreieck. Schneidet die Gerade das Dreieck überhaupt nicht, so gibt es eben keinen Punkt im Dreieck, für den dieses Dreieck Extremdreieck ist.

Oben haben wir schon festgestellt, daß die „Extremgeraden", wie wir sie nennen wollen, durch den Schnittpunkt der beiden ausartenden Geraden gehen; damit kennen wir also einen Punkt aller Extremgeraden. Verlängert man die Konodendreiecksseiten, deren Eckpunkte auf den Gleichgewichtslinien für η und *Sch* ($\mathfrak{b}$ und $\mathfrak{c}$) liegen, so erhält man für veränderliche t eine Geradenschar, die eine Parabel einhüllen (im Falle, daß $\mathfrak{b} \parallel \mathfrak{c}$ d. h. $m_1 = 0$, artet die Parabel in einen Punkt aus, nämlich den Schnittpunkt von $L_{1\beta} \equiv 0$ und $L_{1\gamma} \equiv 0$). Die Gleichungen dieser Einhüllenden erhält man nach bekannten Sätzen der Analysis durch Differentiation der Gleichung der Kurvenschar $F(x, y, t) = 0$ nach t und Elimination des Parameters t aus $F(x, y, t) = 0$ und $\partial F / \partial t = 0$.

Da

$$x_2 = B_1 + b_1 t, \quad y_2 = B_2 + b_2 t$$

und

$$x_3 = C_1 + c_1 t, \quad y_3 = C_2 + c_2 t,$$

wird die Gleichung einer Geraden der Schar

$$\frac{y - y_2}{x - x_2} = \frac{y_3 - y_2}{x_3 - x_2}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} &(y - B_2 - b_2 t)\cdot[C_1 - B_1 + (c_1 - b_1)t] \\ &\quad - [C_2 - B_2 + (c_2 - b_2)t](x - B_1 - b_1 t) = 0\,. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Differentiation nach t ergibt

$$\left.\begin{aligned} &-b_2[C_1 - B_1 + (c_1 - b_1)t] + (c_1 - b_1)(y - B_2 - b_2 t) \\ &\quad - (c_2 - t_2)(x - B_1 - b_1 t) + b_1[C_2 - B_2 + (c_2 - b_2)t] = 0\,. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Ordnet man diese Gleichungen nach x und y, so wird

$$\left.\begin{aligned} x[B_2 - C_2 + (b_2 - c_2)t] - y[B_1 - C_1 + (b_1 - c_1)t] \\ = (B_1 + b_1 t)[B_2 - C_2 + (b_2 - c_2)t] \\ - (B_2 + b_2 t)[B_1 - C_1 + (b_1 - c_1)t], \end{aligned}\right\} \tag{17'}$$

$$\left.\begin{aligned} x(b_2 - c_2) - y(b_1 - c_1) = b_1[(B_2 - C_2) + (b_2 - c_2)t] \\ - b_2[(B_1 - C_1) + (b_1 - c_1)t] + (b_2 - c_2)(B_1 + b_1 t) \\ - (b_1 - c_1)(B_2 + b_2 t)\,. \end{aligned}\right\} \tag{18'}$$

Multiplikation der Gleichung (18′) mit t und Subtraktion von (17′) ergibt

$$\left.\begin{aligned} x(B_2 - C_2) - y(B_1 - C_1) = B_2 C_1 - B_1 C_2 - t^2(b_2 c_1 - b_1 c_2) \\ = t^2 \begin{vmatrix} b_1 & b_2 \\ c_1 & c_2 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} B_1 & B_2 \\ C_1 & C_2 \end{vmatrix}, \end{aligned}\right\} \tag{17''}$$

während man durch Umformung von (18′)

$$x(b_2 - c_2) - y(b_1 - c_1) = -\begin{vmatrix} b_1 & b_2 \\ C_1 & C_2 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} B_1 & B_2 \\ c_1 & c_2 \end{vmatrix} - 2t \begin{vmatrix} b_1 & b_2 \\ c_1 & c_2 \end{vmatrix} \tag{18''}$$

oder durch Umordnung von (17″) und (18″)

$$x(B_2 - C_2) - y(B_1 - C_1) + \begin{vmatrix} B_1 & B_2 \\ C_1 & C_2 \end{vmatrix} \equiv L_{1\beta} = m_1 t^2 \tag{17'''}$$

und

$$x(b_2 - c_2) - y(b_1 - c_1) + \begin{vmatrix} b_1 & b_2 \\ C_1 & C_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} B_1 & B_2 \\ c_1 & c_2 \end{vmatrix} = l_{1\alpha} = -2 t m_1 \tag{18'''}$$

erhält. Elimination von t aus diesen beiden Gleichungen führt auf die Gleichung einer Parabel:

$$l_{1\alpha}^2 = 4 m_1 L_{1\beta}. \tag{19}$$

Die beiden Gleichungen (17‴) und (18‴) liefern uns aber auch die Koordinaten des Berührungspunktes (einer Geraden der Schar mit der Parabel), der also den Bedingungen genügt: $L_{1\beta} = m_1 t^2$ und [wegen (11″)]

$$L_{1\alpha} = m_1 - 2 m_1 t \quad \text{oder} \quad L_{1\beta}/L_{1\alpha} = t^2/(1 - 2t). \tag{19'}$$

Das ist aber gerade die Gleichung der zu t gehörenden Extremgeraden, woraus folgt, daß der Berührungspunkt der Dreiecksseite mit der einhüllenden Parabel stets auf der Extremgeraden liegt.

Diese Tatsache ermöglicht uns eine einfache Konstruktion der Extremgeraden für ein durch t bestimmtes Dreieck. Wir brauchen nur den Berührungspunkt der einen Konodendreiecksseite ($\eta - Sch$) mit der Parabel zu bestimmen; die Verbindung dieses Punktes mit dem Schnittpunkt der beiden ausartenden Geraden liefert uns die gesuchte Extremgerade.

Bisweilen läßt sich die Extremgerade zeichnerisch besser bestimmen durch Konstruktion der Richtung, was z. B. dann erforderlich ist, wenn wegen $m_1 = 0$ der Parabelberührungspunkt und der Schnitt O von $L_{1\beta} = 0$ und $L_{1\gamma} = 0$ zusammenfallen. Bezeichnet man die zu $L_{1\beta}$ und $L_{1\gamma}$ gehörenden Vektoren ($\overrightarrow{BC}$ und $\overrightarrow{B'C'}$) mit $\mathfrak{L}_{1\beta}$ und $\mathfrak{L}_{1\gamma}$, so bestimmt sich die Richtung der Extremgeraden nach (15) durch $\mathfrak{L}_{1\gamma} \cdot t^2 - \mathfrak{L}_{1\beta}(1-t)^2$ oder $-\mathfrak{L}_{1\alpha} \cdot t^2 - \mathfrak{L}_{1\beta}(2\,t-1)$.

Rückt der eine Eckpunkt des Konodendreiecks in den Schnittpunkt von $\mathfrak{b}$ und $\mathfrak{c}$, so fällt eine Dreiecksseite in die η- bzw. Sch-Gerade. Der Berührungspunkt mit der Parabel fällt hier in den anderen Eckpunkt der Seite; infolgedessen geht bei diesen beiden Lagen (t_b und t_c) die Extremgerade durch eine Ecke des Konodendreiecks; man hat also hier Grenzlagen vor sich.

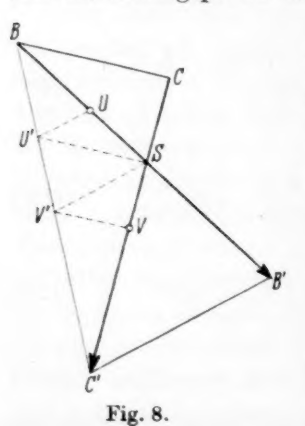


Fig. 8.

Die beiden Berührungspunkte mit der Parabel auf den beiden Geraden lassen sich zeichnerisch leicht ermitteln, wenn man beachtet, daß ja nur der Punkt auf einer Strecke zu bestimmen ist, der diese in einem bestimmten — durch den Schnittpunkt der Geraden auf der andern Strecke angegebenen — Verhältnis teilt. Man ziehe (siehe Fig. 8) durch S Parallelen zu BC und $B'C'$; durch ihre Schnittpunkte mit BC' (U' und V') ziehe man wieder Parallelen zu diesen beiden Richtungen, wodurch man U und V als die gesuchten Punkte auf BB' und CC' erhält. Denn es ist

$$BU/UB' = BU'/U'C' = CS/SC'$$

und ebenso $$CV/VC' = BV'/V'C' = BS/SB'.$$

Die Konstruktion des Berührungspunktes einer beliebigen Dreiecksseite (dem Parameter t entsprechend), wenn U und V bekannt ist, zeigt Fig. 9. Man verbindet K_2 mit V und zieht durch K_3 bis zu dieser Linie die Parallele zu SU, von da an eine Parallele zu VS.

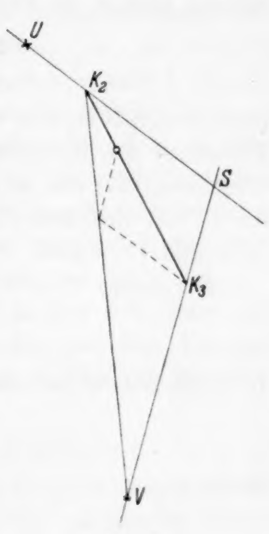


Fig. 9.

Auf den Extremgeraden kommen nur die Punkte in Betracht, die innerhalb des betreffenden Dreiecks liegen. Faßt man alle diese Punkte für alle t zusammen, so erhält man einen von einem Kurvendreieck begrenzten Bereich, dessen drei Ecken auf Gleichgewichtslinien liegen; zwei dieser Ecken kennen wir schon, nämlich U und V. Der dritte Punkt, auf $\mathfrak{a}$ gelegen, heiße W. Rechnerisch bekommt man diese drei Punkte folgendermaßen. Die Gleichung der Extremgeraden ist $L_{1\beta}/L_{1\alpha} = t^2/(1-2t)$; sie schneidet die drei Geraden $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ in Punkten, die durch τ_a, τ_b und τ_c charakterisiert seien. Der Schnittpunkt mit $\mathfrak{a}$ z. B. hat die Koordinaten $x = A_1 + a_1\tau_a$, $y = A_2 + a_2\tau_a$, wobei wir der Einfachheit wegen den Index a bei τ weglassen wollen. Setzt man diese Werte in die Geradengleichung ein, so erhält man nach (6a)

$$\frac{L_{1\beta}}{L_{1\alpha}} = \frac{\begin{vmatrix} x & y & 1 \\ B_1 & B_2 & 1 \\ C_1 & C_2 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} b_1 & b_2 \\ C_1 & C_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} B_1 & B_2 \\ c_1 & c_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b_1 & b_2 \\ c_1 & c_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} x & y \\ b_1 - c_1 & b_2 - c_2 \end{vmatrix}}. \tag{20}$$

Der Zähler wird zu

$$\begin{vmatrix} A_1 & A_2 & 1 \\ B_1 & B_2 & 1 \\ C_1 & C_2 & 1 \end{vmatrix} + \tau \cdot \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & 0 \\ B_1 & B_2 & 1 \\ C_1 & C_2 & 1 \end{vmatrix} = \tau \begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ B_1 - C_1 & B_2 - C_2 \end{vmatrix} = \tau \cdot D_{1a}, \tag{20a}$$

wobei die zweireihige Determinante gleich D_{1a} gesetzt wurde.

Für den Nenner ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} &\begin{vmatrix} b_1 & b_2 \\ C_1 & C_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} B_1 & B_2 \\ c_1 & c_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b_1 & b_2 \\ c_1 & c_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} A_1 & A_2 \\ b_1 - c_1 & b_2 - c_2 \end{vmatrix} + \tau \cdot \begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ b_1 - c_1 & b_2 - c_2 \end{vmatrix} \\ &\qquad = m_1 + \lambda - D_{1a} + \tau \cdot \begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ b_1 - c_1 & b_2 - c_2 \end{vmatrix}; \end{aligned}\right\} \tag{20b}$$

für diese letzte Determinante setzen wir zur Abkürzung δ_1.

Somit ist

$$\frac{\tau \cdot D_{1a}}{m_1 + \lambda - D_{1a} + \tau \delta_1} = \frac{t^2}{1 - 2t},$$

woraus man τ als Funktion von t erhält:

$$\tau = \frac{t^2(m_1 + \lambda - D_{1a})}{D_{1a}(1 - 2t) - \delta_1 \cdot t^2} = \frac{t^2(D_{1a} + \delta_1)}{\delta_1 t^2 + D_{1a}(2t - 1)} \tag{21}$$

(man beachte $m_1 + \delta_1 = \varkappa = -\lambda$). Die Extremgerade geht durch den Eckpunkt des Konodendreiecks, wenn $\tau = t$. Setzt man das in die Gleichung (21) ein, so bekommt man eine Gleichung dritten Grades für t, von der zwei Lösungen, wie man sofort nachprüfen kann, $t = 0$ und $t = 1$ sind.

Der dritte Wert wird zu

$$t_{1a} = -\frac{D_{1a}}{\delta_1} = \frac{D_{1a}}{m_1 - \varkappa}. \tag{21a}$$

In ähnlicher Weise erhält man

$$t_{1b} = \frac{D_{1b}}{m_1} \quad \text{und} \quad t_{1c} = \frac{D_{1c}}{m_1}, \tag{22}$$

worin

$$D_{1b} = \begin{vmatrix} b_1 & b_2 \\ B_1 - C_1 & B_2 - C_2 \end{vmatrix} \quad \text{und} \quad D_{1c} = \begin{vmatrix} c_1 & c_2 \\ B_1 - C_1 & B_1 - C_2 \end{vmatrix}. \tag{22a}$$

Berechnet man die Richtung derjenigen Konodendreiecksseite mit den Eckpunkten auf $\mathfrak{b}$ und $\mathfrak{c}$, die zu t_{1a} gehört, so erhält man

$$\frac{\delta_1(C_2 - B_2) - D_{1a}(c_2 - b_2)}{\delta_1(C_1 - B_1) - D_{1a}(c_1 - b_1)} = \frac{a_2}{a_1},$$

wie sich durch Einsetzen von δ_1 und D_{1a} sofort ergibt. Das heißt aber, daß diese Dreiecksseite zu der $\mathfrak{a}$-Geraden parallel ist. Daher läßt sich auch der dritte Punkt des Extremkurvendreiecks zeichnerisch leicht ermitteln: man zeichnet lediglich die Tangente an die Parabel, die parallel zu $\mathfrak{a}$ ist; die Verbindung des Berührungspunktes mit dem Schnitt von $L_{1\beta} \equiv 0$ und $L_{1\gamma} \equiv 0$ schneidet auf der ε-Gleichgewichtslinie den Punkt W heraus.

Somit kann man also die Eckpunkte des Kurvendreiecks rechnerisch und zeichnerisch ermitteln. Die Begrenzungskurven sind, wie sich beweisen läßt, Kurven zweiter Ordnung (Kegelschnitte), und zwar eine Parabel, wie wir schon gesehen haben und zwei Hyperbeln (diese Kurven können in speziellen Fällen natürlich ausarten in Punkte oder Geraden). Für alle Punkte dieses Bereiches liegt also ein Extremwert von v_1 vor, für alle Punkte außerhalb dieses Bereiches ist dagegen kein Extremwert vorhanden.

Wir kommen jetzt noch einmal auf die Art des Extremums zu sprechen. Wie wir gleich sehen werden, liegt für alle Punkte des Extrembereiches dasselbe Extremum vor, so daß wir also nur in einem Punkt zu bestimmen brauchen, ob es sich um ein Maximum oder ein Minimum handelt. Zum Beweis untersuchen wir, an welchen Stellen der Extremgeraden die zweite Ableitung von v_1 nach t, $\partial^2 v_1/\partial t^2$, verschwindet. Aus (14′) ergibt sich sofort, das dies (für $t \neq 0$, $t \neq 1$) nur dort möglich ist, wo $L_{1\alpha}$ und $L_{1\beta}$ verschwindet, d. h. in dem Schnittpunkt sämtlicher Extremgeraden. Aus der Stetigkeit von $\partial^2 v_1/\partial t^2$ folgt damit schon, daß in allen Punkten des Extrembereiches die zweite Ableitung von v_1 nach t dasselbe Vorzeichen hat und daher die gleiche Art des Extremums vorliegt.

Den Beweis können wir auch noch auf andere Art etwas allgemeiner führen. Die Bestimmung der Punkte auf den Extremgeraden mit verschwindenden $\partial^2 v/\partial t^2$ bedeutet rechnerisch die Auflösung der beiden Gleichungen

$$\partial v_1(x, y; t)/\partial t \equiv 0 \quad \text{und} \quad \partial^2 v(x, y; t)/\partial t^2 \equiv 0$$

mit konstantem t, nach x und y. $\partial v_1/\partial t = 0$ ist aber eine Geradenschar, mit dem Parameter t, und die Elimination von t aus den beiden Gleichungen heißt nichts anderes als die Bestimmung der Einhüllenden der Schar. Somit wird $\partial^2 v_1/\partial t^2$ nur dort 0, wo die Gerade die Einhüllende der Schar berührt. In unserem Falle artet die „Einhüllende" der Extremgeraden in einen Punkt, nämlich ihren Schnittpunkt, aus; womit der Beweis ebenfalls geführt ist.

Für die Punkte auf der Parabel ergibt die zweite Ableitung

$$\frac{d^2 v_1}{dt^2} = -\frac{2}{\varkappa N}(tL_{1\alpha} + L_{1\beta}) = -\frac{2}{\varkappa N}[t m_1(1-2t) + m_1 t^2] = -\frac{2 m_1}{\varkappa t(1-t)}.$$

Liegt also der Bereich zwischen $t = 0$ und $t = 1$, so sind bei $-m_1/\varkappa < 0$ Maxima, bei $-m_1/\varkappa > 0$ Minima vorhanden.

6. Wir behandeln jetzt den allgemeinen Fall, die Bestimmung der Menge einer Komponente in ε. Jetzt erhalten wir drei Extremwerte, je nachdem wir die Komponente F, G oder H betrachten. Es war

$$\left.\begin{aligned} u_1 = v_1 \cdot w_1 &= \frac{m_1 t^2 + l_{1\alpha} t + L_{1\beta}}{\varkappa(t^2 - t)} \cdot (R_1 + r_1 t) \\ &= R_1 \cdot \frac{m_1 t^2 + l_{1\alpha} \cdot t + L_{1\beta}}{\varkappa(t^2 - t)} + r_1 \frac{m_1 t^3 + l_{1\alpha} t^2 + L_{1\beta} t}{\varkappa(t^2 - t)} \end{aligned}\right| \qquad (9)$$

(worin die R_1 und r_1 je nach den Komponenten entsprechende Werte haben).

Differentiation nach t ergibt

$$\left.\begin{aligned}\frac{du_1}{dt} &= \frac{1}{\varkappa(t^2-t)^2}\{R_1[-t^2 L_{1\alpha} - 2\,t L_{1\beta} + L_{1\beta}] \\ &\qquad + r_1[m_1 t^4 - 2\,m_1 t^3 - (L_{1\beta} + l_{1\alpha})t^2]\} \\ &= \frac{1}{\varkappa t^2(1-t)^2}\{R_1[-t^2 L_{1\gamma} + (1-t)^2 L_{1\beta}] + r_1[-t^2 L_{1\gamma} + t^2(1-t)^2 m_1]\}\,.\end{aligned}\right\} \tag{23}$$

In den eckigen Klammern stehen die Gleichungen zweier Geraden; die erste Gerade ist die oben schon berechnete Extremgerade für v_1; die zweite Gerade hat für $t \neq 0$ eine von t unabhängige Richtung, und zwar ist sie parallel zu $L_{1\gamma} \equiv 0$. Stets geht sie durch den Berührungspunkt der Parabel; denn setzt man die bei der Berechnung des Berührungspunktes gefundenen Werte (17‴) und (18″) $L_{1\beta} = m_1 t^2$, $l_{1\alpha} = -2\,m_1 t$ in die Gleichung ein, so wird sie identisch Null:

$$t^2(m_1 t^2 - 2\,m_1 t - L_{1\beta} - l_{1\alpha}) = t^2(m_1 t^2 - 2\,m_1 t - m_1 t^2 + 2\,m_1 t) \equiv 0.$$

Damit ist nun gezeigt, daß die Extremkurven für die Komponenten von ε ebenfalls Geraden sind, die durch den Berührungspunkt der Konodendreiecksseite mit der Parabel gehen. Klammert man aus (23) $-t^2$ aus, so nimmt die Gleichung dieser Geraden die Form an

$$R_1\left[L_{1\alpha} + \frac{2t-1}{t^2} L_{1\beta}\right] + r_1[L_{1\gamma} - t^2(1-t)^2 m_1] = 0$$

oder

$$R_1\left[L_{1\gamma} - \left(\frac{1-t}{t}\right)^2 L_{1\beta}\right] + r_1[L_{1\gamma} + \text{const}] = 0\,. \tag{24}$$

Da wir einen Punkt der Geraden kennen, kommt es nur auf die Richtung an; der zu dieser Richtung gehörende Vektor setzt sich aber, wie die Gleichung (24) zeigt, aus zwei Vektoren zusammen, deren einer die Richtung von $L_{1\gamma} = 0$ hat, deren anderer die Richtung der Extremgeraden für ε hat. Die Konstruktion der Richtung der gesuchten Geraden ist daher die folgende (siehe Fig. 10):

Die zu $L_{1\gamma} \equiv 0$ und $L_{1\beta} \equiv 0$ gehörenden Vektoren $\mathfrak{L}_{1\gamma}$ und $\mathfrak{L}_{1\beta}$ trägt man als $\mathfrak{L}_{1\gamma}$ und $-\mathfrak{L}_{1\beta}$ vom Schnittpunkt der beiden Geraden aus ab, markiert sich auf $\mathfrak{L}_{1\gamma}$ die Endpunkte von $R_1\mathfrak{L}_{1\gamma}$, $r_1\mathfrak{L}_{1\gamma}$ und $(R_1 + r_1)\mathfrak{L}_{1\gamma}$. Da die Richtung von $L_{1\gamma} - \left(\frac{1-t}{t}\right) L_{1\beta}$ bekannt ist, bekommt man den Vektor auch in seiner Länge, indem man durch den Endpunkt von $R_1 L_{1\gamma}$ eine Parallele zu $-\mathfrak{L}_{1\beta}$ bis zum Schnitt mit der ε-Extremgeraden zeichnet. Die Addition dieses Vektors zu $r_1\mathfrak{L}_{1\gamma}$ liefert die gesuchte Richtung (— · — · — · —).

Für jede der drei Komponenten von ε, F, G und H, erhält man so eine Geradenschar, indem man entsprechend R_{1f} und r_{1f}, R_{1g} und

r_{1g}, R_{1h} und r_{1h} benutzt. Somit läßt sich das ganze Diagramm durch einfache Konstruktionen ohne jede Rechnung zeichnen.

Praktisch gestaltet sich die Ausführung zusammengefaßt folgendermaßen (Fig. 11):

Wir gehen davon aus, daß wir die beiden Geraden, in die für bestimmte Temperaturen die Konodendreiecke ausarten, gefunden haben. Jetzt konstruieren wir die auf den beiden Gleichgewichtslinien für η und *Sch* liegenden Punkte *U* und *V* und weiter für eine Reihe dazwischenliegender Temperaturen die Berührungspunkte der η—*Sch*-

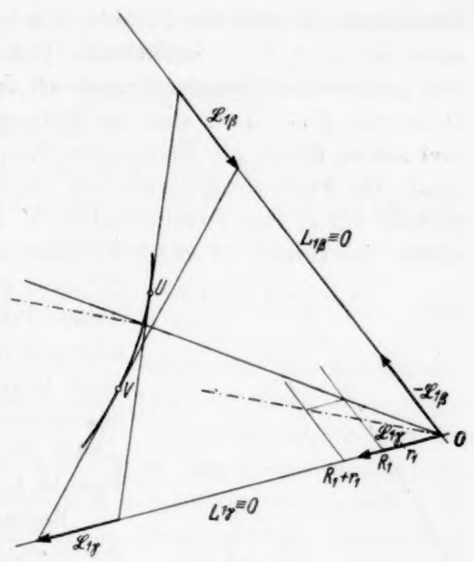


Fig. 10.

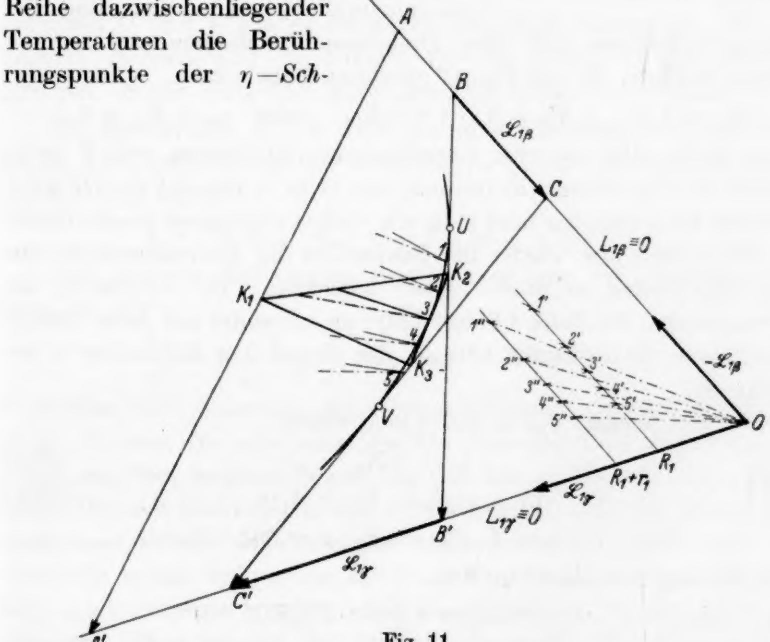


Fig. 11.

Dreiecksseiten mit der Parabel, wie oben angegeben. Die Punkte seien mit 1, 2, 3 ... bezeichnet. Von dem Schnittpunkt O der beiden ausartenden Geraden tragen wir das R_1-fache und das (R_1+r_1)-fache von $B'C'$, d. h. also die Vektoren $R_1\mathfrak{L}_{1\gamma}$ und $(R_1+r_1)\mathfrak{L}_{1\gamma}$ ab und ziehen durch die Endpunkte Parallele zu der anderen Geraden ($\mathfrak{L}_{1\beta}$). Die Verbindungsgeraden 01, 02, 03 ... liefern uns die Extremgeraden für ε; ihre Schnittpunkte (1′, 2′, 3′ ...) mit der ersten Parallelen übertragen wir durch Parallele zu $\mathfrak{L}_{1\gamma}$ auf die andere Parallele (1″, 2″, 3″ ...). Die Verbindungslinie dieser Punkte mit O gibt uns dann schon die Richtungen der Extremgeraden einer Komponente von ε; die Geraden bekommen wir also, indem wir die Parallelen zu diesen Richtungen durch die Punkte 1, 2, 3 ... ziehen.

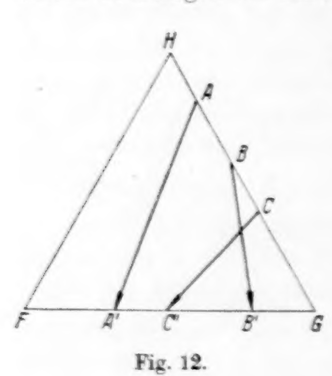


Fig. 12.

Besonders einfach gestaltet sich die Bestimmung der Extremgeraden in dem Spezialfall, daß $L_{1\beta}\equiv 0$ und $L_{1\gamma}\equiv 0$ mit zwei Seiten des Konzentrationsdreiecks zusammenfallen, wenn also die drei Gleichgewichtslinien auf einer Dreiecksseite anfangen und auf der anderen endigen. In der Fig. 12 gezeigten Lage wird

$$R_{1f}=0,\quad r_{1h}=R'_{1h}-R_{1h}=0-R_{1h},\quad \text{oder}\quad r_{1h}+R_{1h}=0,$$

woraus folgt, daß die eine Geradenschar (Extremum von F in ε) parallel FG, die andere (Extremum von H in ε) parallel zu GH wird. Die dritte Geradenschar muß man wie vorher angegeben konstruieren.

Wir wollen nun wieder die Eckpunkte der Extrembereiche (für die Komponenten in einer Phase) berechnen. Die Gleichung der Extremgeraden für jedes t liefert (23); sie schneidet auf jeder Gleichgewichtslinie einen Punkt heraus, der durch den Parameter τ bestimmt sei.

Für den Schnitt mit $\mathfrak{a}$ ergibt sich wegen

$$L_{1\beta}=\tau D_{1a} \tag{20a}$$

$$L_{1a}=m_1+\lambda-D_{1a}+\delta_1\cdot\tau \tag{20b}$$

und $$t^2L_{1\gamma}(R_1+r_1)-L_{1\beta}(1-t^2)R_1-r_1m_1t^2(1-t)^2=0$$

die Beziehung zwischen t und τ:

$$t^2(R_1+r_1)[m_1+\lambda-D_{1a}+\tau(D_{1a}+\delta_1)]-\tau\cdot D_{1a}R_1(1-t)^2$$
$$-r_1m_1t^2(1-t)^2=0.$$

Für $t=\tau$ erhält man wegen $m_1+\lambda=-\delta_1$ (21) sofort die Lösungen $t=0$ und $t=1$; nach Division durch $t(1-t)$ bleibt

$$-t(R_1+r_1)(D_{1a}+\delta_1)-(1-t)D_{1a}R_1-r_1m_1t(1-t)=0$$

oder die quadratische Gleichung für t:

$$t^2r_1m_1+t[R_1D_{1a}-(\delta_1+D_{1a})(R_1+r_1)-r_1m_1]-D_{1a}R_1$$
$$=t^2r_1m_1+t[R_1(m_1-\varkappa)-r_1(D_{1a}+\varkappa)]-D_{1a}R_1=0,$$

aus der man zwei Werte für t erhält ($r_1\neq 0$, $m_1\neq 0$):

$$t_a=\frac{r_1(D_{1a}+\varkappa)+R_1\delta_1}{2m_1r_1}\pm\sqrt{\frac{[r_1(D_{1a}+\varkappa)+R_1\delta_1]^2+4m_1D_{1a}R_1}{4m_1^2r_1^2}}. \qquad (25)$$

In ähnlicher Weise erhält man zwei t-Werte für die beiden anderen Gleichgewichtslinien. Setzt man [(20) und (22a)] $L_{1\beta}=\tau D_{1b}$, $L_{1\alpha}=m_1-D_{1b}-\tau m_1$ in (23) ein, so gibt die Gleichung für $\tau=t$ die Werte ($t=0$, $t=1$) $t_b'=D_{1b}/m_1$, $t_b''=-R_1/r_1$, und ebenso erhält man $t_c'=D_{1c}/m_1$ und $t_c''=-R_1/r_1$. Für die Komponenten von ε erhält man demnach je zwei Extrembereiche, von denen aber im allgemeinen nur einer in Frage kommt. Wie man erkennt, fallen zwei Eckpunkte des einen Extrembereiches mit denen des Bereiches für ε zusammen, nämlich die Punkte U und V (t_b' und t_c'), so daß das Parabelstück zwischen U und V wieder als Begrenzungslinie vorkommt. Für den anderen Bereich sind die t-Werte für die η- und *Sch*-Geraden die gleichen. Somit wird eine Seite dieses Bereiches eine Gerade.

Im Sonderfalle $R_1=0$ wird der eine Extrembereich bestimmt durch $t=0$, fällt also in die Gerade $L_{1\beta}=0$; die anderen Eckpunkte ergeben sich durch

$$t_a'=(D_{1a}+\varkappa)/m_1, \quad t_b'=D_{1b}/m_1, \quad t_c'=D_{1c}/m_1.$$

Die Art des Extremums ersieht man aus der zweiten Ableitung d^2u_1/dt^2:

$$\frac{d^2u_1}{dt^2}=\frac{-2}{\varkappa t^3(1-t)^3}[L_{1\gamma}(R_1+r_1)t^3+L_{1\beta}R_1(1-t)^3]. \qquad (26)$$

Schneiden sich innerhalb des Extrembereiches die Extremgeraden nicht, so liegt für alle seine Punkte dasselbe Extremum vor, wie sofort aus dem zweiten Beweis für den Extrembereich von ε (S. 93) folgt. Wie sich leicht zeigen läßt, tritt dieser Fall (daß sich die Extremgeraden innerhalb des Bereiches nicht schneiden), stets dann ein, wenn die beiden Eckpunkte auf $\mathfrak{b}$ oder $\mathfrak{c}$ von der Geraden für $t=0$ bzw. $t=1$ getrennt werden. Auf diesen Beweis sei hier nicht eingegangen. Man braucht also hier nur die zweite Ableitung in einem

Punkte des Bereiches zu berechnen. Z. B. für den Eckpunkt, der durch $t'_b = D_{1b}/m_1$ bestimmt ist, wird

$$L_{1\beta} = \frac{D_{1b}}{m_1} \cdot D_{1b}, \qquad L_{1\gamma} = (m_1 - D_{1b})\left(1 - \frac{D_{1b}}{m_1}\right),$$

so daß

$$u''_1 \Big|_{t=t'_b} = -\frac{2m_1}{\varkappa t'^3_b (1-t'_b)^3}\left[(1-t'_b)(1-t'_b)t'^3_b(R_1+r_1) + t'^2_b R_1 (1-t'_b)^3\right]$$

$$= -\frac{2m_1 r_1}{\varkappa t'_b (1-t'_b)}\left[t'_b + \frac{R_1}{r_1}\right] = -\frac{2m_1 r_1 (t'_b - t''_b)}{\varkappa t'_b (1-t'_b)}.$$

Die entsprechende Rechnung ergibt für $t = t''_b$:

$$u''_1 \Big|_{t=t''_b} = -\frac{2m_1 r_1 (t''_b - t'_b)}{\varkappa t''_b (1-t''_b)}.$$

Da beide Ausdrücke dasselbe Vorzeichen haben, unter der Voraussetzung, daß t'_b und t''_b auf verschiedenen Seiten von $t = 0$ bzw. $t = 1$ liegen, liegt somit in beiden Bereichen dieselbe Art des Extremums vor.

7. Bisher hatten wir vorausgesetzt, daß zwei ausartende Geraden vorhanden sind, wie es wohl häufig der Fall sein wird. Im andern Falle (Ib, c), also $\lambda^2 \leqq 4\mu\varkappa$, wird die Konstruktion nicht so einfach. Für die Ableitung von u_1 nach t erhält man hier, wenn man die Ausdrücke

$$L'_{1\alpha} = l_{1\alpha} - \frac{m_1\lambda}{\varkappa} \quad \text{und} \quad L'_{1\beta} = L_{1\beta} - \frac{m_1\mu}{\varkappa} \tag{27}$$

einführt,

$$\left.\begin{aligned} \frac{du_1}{dt} = \frac{1}{(\varkappa t^2 + \lambda t + \mu)^2} \Big\{ & R_1\left[L'_{1\alpha}(\mu - \varkappa t^2) - L'_{1\beta}(2\varkappa t + \lambda)\right] \\ & + r_1\Big[L'_{1\alpha}(2\mu t + \lambda t^2) + L'_{1\beta}(\mu - \varkappa t^2) \\ & + m_1\varkappa t^4 + 2m_1\lambda t^3 + \left(2m_1\mu + \frac{m_1\lambda^2}{\varkappa}\right)t^2 + \frac{2m_1\lambda\mu}{\varkappa}t + \frac{m_1\mu^2}{\varkappa}\Big]\Big\}. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Setzt man dies gleich Null, so erhält man die Gleichung einer Geraden, die für den Berührungspunkt der zu t gehörenden Dreiecksseite $\eta - Sch$ mit der Parabel ($l_{1\alpha} = -2m_1 t$, $L_{1\beta} = m_1 t^2$) erfüllt ist, wie man leicht erkennt; d. h. die Extremgeraden gehen alle durch den Parabelberührungspunkt. Die erste eckige Klammer gibt die Gleichung der Extremgeraden für ε; sie geht durch den Schnittpunkt von $L'_{1\alpha} \equiv 0$ und $L'_{1\beta} \equiv 0$, so daß sich also auch hier die ε-Extremgerade in einfacher Weise zeichnen läßt, wenn man die beiden Geraden $L'_{1\alpha} \equiv 0$ und $L'_{1\beta} \equiv 0$ kennt. Diese aber sind Parallele zu $L_{1\alpha} \equiv 0$ und $L_{1\beta} \equiv 0$ mit dem Abstand

$$\frac{m_1(1 + \lambda/\varkappa)}{\sqrt{(b_1 - c_1)^2 + (b_2 - c_2)^2}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{m_1\mu}{\varkappa \cdot \sqrt{(B_1 - C_1)^2 + (B_2 - C_2)^2}}$$

(Verschiebung nach links positiv).

Für die Richtung der Extremgeraden für eine Komponente von ε erhält man

$$\mathfrak{L}_{1\alpha}[R_1(\mu-\varkappa t^2)+r_1(2\mu t+\lambda t^2)]-\mathfrak{L}_{1\beta}[R_1(2\varkappa t+\lambda)-r_1(\mu-\varkappa t^2)].$$

Die Konstruktion ist hier also nicht so einfach wie im vorigen Fall. Für $\lambda^2=4\mu\varkappa$ (Vorhandensein nur einer ausartenden Geraden, Doppelgerade) vereinfacht sich der Ausdruck für die Richtung etwas; er wird nämlich

$$\mathfrak{L}_{1\alpha}t^2(-R_1)\varkappa-\mathfrak{L}_{1\beta}t^2\left(R_1\frac{2\varkappa t}{t^2}+r_1\varkappa\right),$$

wenn man durch Transformation der Doppelgeraden den Parameterwert $t=0$ zuordnet, wonach $\mu=0$ und damit auch $\lambda=0$ wird, oder nach Division mit $-\varkappa t^2$ $(t\neq 0)$

$$\mathfrak{L}_{1\alpha}\cdot R_1+\mathfrak{L}_{1\beta}\left(r_1+\frac{2\varkappa}{t}\right),$$

d. h. zu dem konstanten Vektor $\mathfrak{L}_{1\alpha}R_1$ hat man den Vektor von mit t veränderlicher Länge $(r_1+2\varkappa/t)\cdot(+\mathfrak{L}_{1\beta})$ zu addieren, um die gesuchte Richtung zu erhalten.

8. Wir kommen jetzt zu dem Fall II, daß $\varkappa=0$ ist. Ist $\lambda\neq 0$, so gibt es eine Temperatur, für die das Konodendreieck in eine Gerade fällt; ihr ordnen wir den Wert $t=0$ zu, dann wird $\mu=0$, und

$$\lambda u_1=R_1(m_1 t+l_{1\alpha}+L_{1\beta}/t)+r_1(m_1 t^2+l_{1\alpha}t+L_{1\beta}),$$

woraus sich

$$\lambda du_1/dt=R_1(m_1-L_{1\beta}/t^2)+r_1(2m_1 t+l_{1\alpha}) \qquad (29\text{a})$$

ergibt.

Setzt man die beiden in den Klammern stehenden Ausdrücke gleich Null, so erhält man Gleichungen von zwei Geraden, deren erste (Extremgerade für ε) parallel zu $L_{1\beta}\equiv 0$, und deren zweite parallel zu $L_{1\alpha}\equiv 0$ ist. $du_1/dt=0$ gibt also die Gleichung einer Geraden, die wieder durch den Parabelberührungspunkt geht, mit der Richtung $r_1\mathfrak{L}_{1\alpha}-(R_1/t^2)\mathfrak{L}_{1\beta}$.

Ist dagegen $\lambda=0$, $\mu\neq 0$ (der Fall, daß alle drei Größen $\varkappa$, λ, μ verschwinden, d. h. daß alle Konodendreiecke in Geraden ausarten, interessiert hier nicht), so wird

$$\mu(du_1/dt)=R_1(l_{1\alpha}+2m_1 t)+r_1(L_{1\beta}+2tl_{1\alpha}+3m_1 t^2), \qquad (29\text{b})$$

woraus sich eine Gerade mit der Richtung

$$\mathfrak{L}_{1\alpha}(R_1+2tr_1)+r_1\mathfrak{L}_{1\beta}$$

ergibt. Die Fälle $\varkappa=0$ lassen sich also ebenfalls leicht konstruktiv behandeln.

9. Zum Schluß seien noch in Tabelle 2 einige Beziehungen für den Fall I angeführt, die als Kontrollen bei der numerischen Durchführung des Problems dienen können.

Tabelle 2.

$$\lambda = -x$$

$$\begin{aligned}
&m_1 + m_2 + m_3 &&= x \\
&p_1 + p_2 + p_3 &&= 0 \\
&q_1 + q_2 + q_3 &&= 0
\end{aligned} \quad \text{für Index } a, \beta, \gamma$$

$$\begin{aligned}
&n_{1\beta} + n_{2\beta} + n_{3\beta} &&= 0 \\
&n_{1a} + n_{2a} + n_{3a} &&= \lambda \\
&D_{1a} + D_{2b} + D_{3c} &&= \lambda \\
&D_1 + D_2 + D_3 &&= 0 \quad \text{für Index } a, b, c \\
&\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 &&= 2x
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&m + \delta &&= x \\
&R_f + R_g + R_h &&= 1 \\
&r_f + r_g + r_h &&= 0
\end{aligned} \quad \text{für Index } 1, 2, 3$$

Im folgenden Abschnitt sollen nun durch einfache Beispiele die Ergebnisse dieses Abschnittes erläutert werden.

III.

Die praktische Anwendung der in den vorhergehenden Kapiteln angegebenen Definitionen und mathematischen Ableitungen soll an dem in Fig. 13 dargestellten Fall gezeigt werden. Es handelt sich hier um das monovariante Gleichgewicht zwischen den Phasen ε, η und Schmelze, das von der Temperatur T_1' (Konodendreieck $A'B'C'$) bis zur Temperatur T_2'' (Konodendreieck $A''B''C''$) verfolgt werden soll.

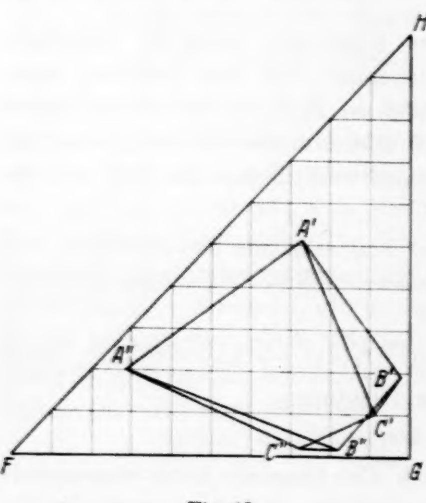


Fig. 13.

Während unmittelbar auf die Temperatur T_1' folgend die zwischen den drei Phasen verlaufende Reaktion eine peritektische: $\varepsilon + Sch \rightarrow \eta$ ist, ist sie unmittelbar vor Erreichung der Temperatur T_2'' eine eutektische: $Sch \rightarrow \varepsilon + \eta$. [Es wird später gezeigt werden, daß im letzteren Falle für eine kleine Anzahl von Legierungen

(Fig. 22), außer der soeben erwähnten eutektischen $Sch \to \varepsilon + \eta$ noch eine andersartige, neue Reaktion, nämlich die peritektische $\eta + Sch \to \varepsilon$ (Feld $a b V_4$) oder letztere Reaktion allein (Feld $a V_4 B''$) auftritt.] Wird also in dem zu untersuchenden Gebiete eine Legierung, z. B. Legierung 1 in Fig. 22 betrachtet, so muß man sich fragen, welche Reaktion oder Reaktionen während der monovarianten Erstarrung überhaupt auftreten können: ist es die Reaktion $\varepsilon + Sch \to \eta$ oder $Sch \to \varepsilon + \eta$, oder aber folgen beide Reaktionen hintereinander, oder kommen außer den soeben genannten zwei noch weitere monovariante Reaktionen vor, und welche sind es. Tatsächlich hat sich gezeigt, daß in gewissen Legierungen nur eine, also entweder nur die Reaktion $\varepsilon + Sch \to \eta$ oder $Sch \to \varepsilon + \eta$ vorkommt; in anderen Legierungen aber tritt zuerst die Reaktion $\varepsilon + Sch \to \eta$ und nach dieser noch die Reaktion $Sch \to \varepsilon + \eta$ auf. Außer den zwei letzteren Reaktionen kommt als eine weitere, die oben schon genannte peritektische $\eta + Sch \to \varepsilon$ noch hinzu. Demnach muß also das Gebiet zwischen den Gleichgewichtslinien $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ in mehrere Felder eingeteilt werden, von denen jedem eine besondere Reaktion oder auch zwei Reaktionen zugeordnet sind. So gibt es z. B. ein Feld ($A' U_3 V_1 B'$ in Fig. 22), in dem die Legierungen nur nach der Reaktion $\varepsilon + Sch \to \eta$ oder ein Feld ($U_3 V_1 W_1$ in Fig. 22), in dem sie zuerst nach $\varepsilon + Sch \to \eta$ und dann nach $Sch \to \varepsilon + \eta$ usw. erstarren. Bei der Festlegung der einzelnen Felder hat man es nach den Darlegungen über den eutektischen und peritektischen Vorgang auf S. 78 im wesentlichen mit der Ermittlung von Extremwerten für die Mengen der einzelnen Komponenten in den miteinander reagierenden Phasen nach Formel (23) (S. 94) zu tun. Außerdem muß dann bei Vorhandensein von Extremwerten noch bestimmt werden, welche Art des Extremums auftritt, also ob ein Maximum oder Minimum für eine gegebene Legierung auftritt [Formel (26), S. 97], um daraus folgern zu können, ob gemäß den Ausführungen auf S. 78 ein Übergang von Peritektikum in Eutektikum oder von Eutektikum in Peritektikum vorliegt.

In dem zu berechnenden Beispiel (Fig. 13) gehen die Gleichgewichtslinien von den Punkten A', B', C' aus. Ihre Lage und Richtung ist gegeben durch die Ortsvektoren $\mathfrak{A}'$, $\mathfrak{B}'$, $\mathfrak{C}'$ und die Richtungsvektoren $\mathfrak{a}'$, $\mathfrak{b}'$, $\mathfrak{c}'$. Die Komponenten dieser Vektoren sind:

$\mathfrak{A}'$: $A'_1 = -0{\cdot}27$; $A'_2 = 0{\cdot}5125$ $\quad$ $\mathfrak{a}'$: $a'_1 = -0{\cdot}44$; $a'_2 = -0{\cdot}31$

$\mathfrak{B}'$: $B'_1 = -0{\cdot}02$; $B'_2 = 0{\cdot}1875$ $\quad$ $\mathfrak{b}'$: $b'_1 = -0{\cdot}16$; $b'_2 = -0{\cdot}17$

$\mathfrak{C}'$: $C'_1 = -0{\cdot}09$; $C'_2 = 0{\cdot}1$ $\quad$ $\mathfrak{c}'$: $c'_1 = -0{\cdot}184$; $c'_2 = -0{\cdot}08$

Bevor zur eigentlichen Berechnung der „Extremgeraden" und zum Aufsuchen der Felder mit gleichem Erstarrungsvorgang übergegangen wird, sollen zunächst die immer wiederkehrenden Konstanten, die in Geraden ausartenden Konodendreiecke (S. 86)

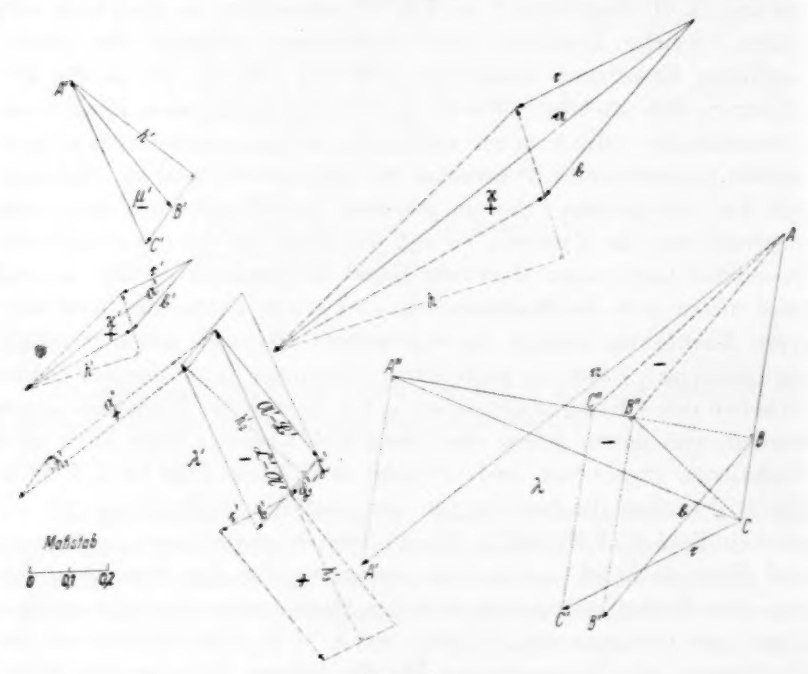


Fig. 14.

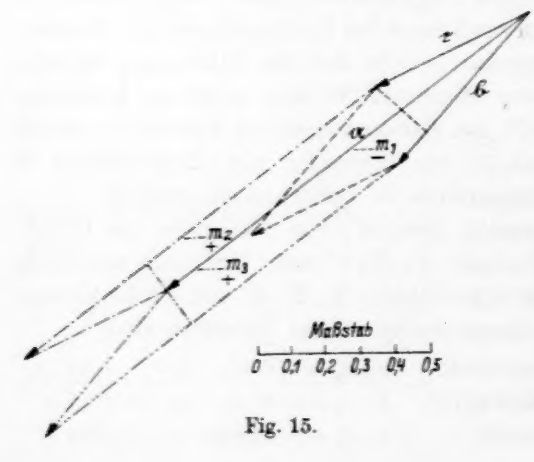


Fig. 15.

und Berührungsparabeln (S. 88) behandelt werden.

Die Konstanten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die rechnerische Ermittlung erfolgt nach den in Spalte 1 angeführten Formeln, die zeichnerische (S. 83) ist aus Fig. 14 und 15 zu ersehen.

Durch Einführung des Parameters $t' = (T - T_1')/(T_2' - T_1')$, wobei T_1' die Temperatur in A' und T_2' die Temperatur in A'' bedeuten möge, verläuft die Reaktion zwischen A' und A'' von $t' = 0$ bis $t' = 1$. Die t'-Werte der ausartenden Konodendreiecke sind dann nach (5'), S. 86,

$$t_1' = 1{\cdot}25 \quad \text{und} \quad t_2' = -1{\cdot}25.$$

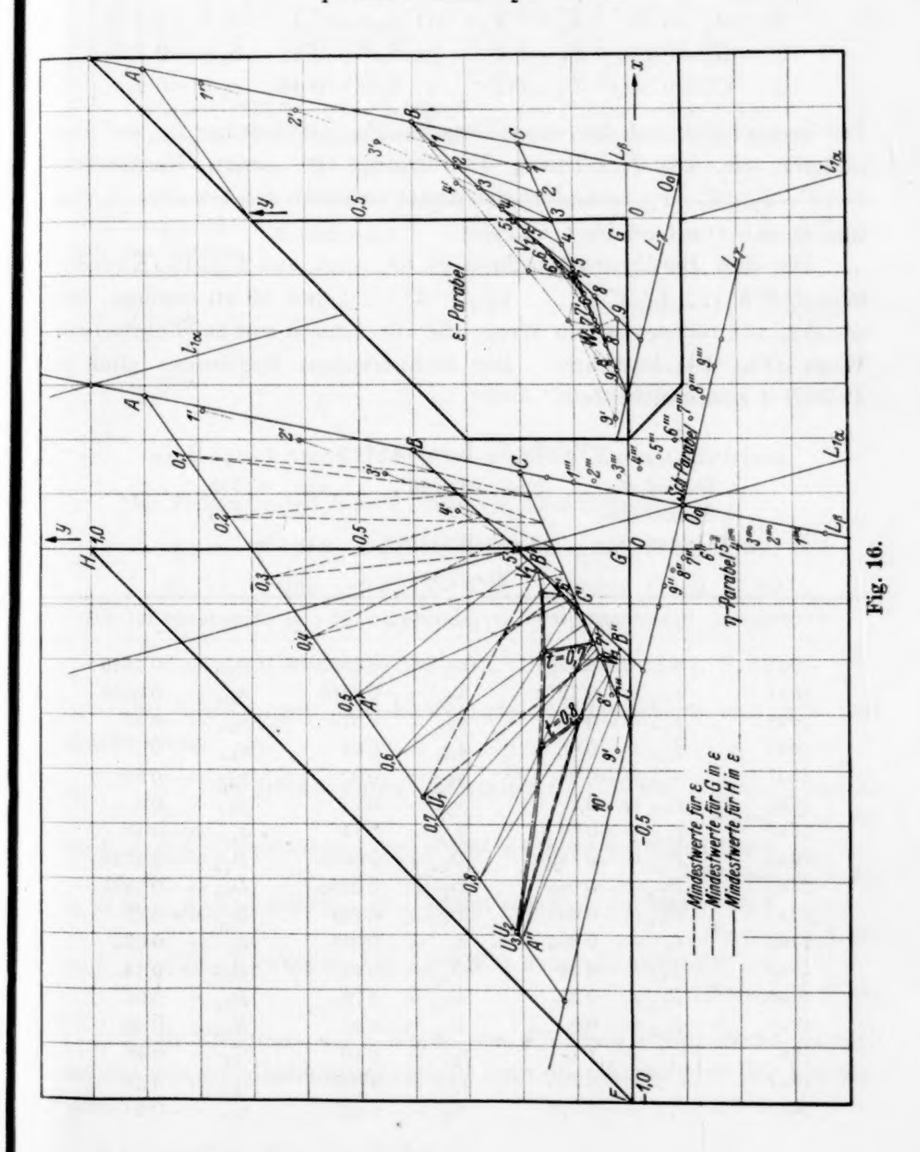


Fig. 16.

Für die weitere Behandlung sollen jetzt die neuen Ortsvektoren $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$, die auf der einen durch Ausartung der Konodendreiecke entstandenen Geraden ($L_\beta \equiv 0$) liegen, eingeführt werden (Fig. 16). Richtung der Gleichgewichtslinien ergeben die Vektoren $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$ und $\mathfrak{c}$. Die Komponenten dieser neuen Vektoren sind:

$\mathfrak{A}$: $A_1 = 0{\cdot}28$; $A_2 = 0{\cdot}9$ $\mathfrak{a}$: $a_1 = -1{\cdot}1$; $a_2 = -0{\cdot}775$
$\mathfrak{B}$: $B_1 = 0{\cdot}18$; $B_2 = 0{\cdot}4$ $\mathfrak{b}$: $b_1 = -0{\cdot}4$; $b_2 = -0{\cdot}425$
$\mathfrak{C}$: $C_1 = 0{\cdot}14$; $C_2 = 0{\cdot}2$ $\mathfrak{c}$: $c_1 = -0{\cdot}46$; $c_2 = -0{\cdot}2$.

Die Temperatur auf der einen Geraden ($L_\beta \equiv 0$) betrage T_1, auf der anderen ($L_\gamma \equiv 0$) T_2. Durch Einführung des neuen Parameters $t = (T - T_1)/(T_2 - T_1)$ verändert sich dieser zwischen den Geraden $L_\beta \equiv 0$ und $L_\gamma \equiv 0$ von $t = 0$ bis $t = 1$.

Die drei Berührungsparabeln (S. 88) sind aus Fig. 16 (Kurvenzüge 1′ 2′ 3′ . . ., 1″ 2″ 3″ . . ., 1‴ 2‴ 3‴ . . .) und 19 zu ersehen. Sie wurden auf rechnerischem Wege, die für ε auch auf zeichnerischem Wege (Fig. 16) bestimmt. Die rechnerischen Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 3. Konstanten.

Formel (5a)	$\varkappa' = 0{\cdot}02856$	$\varkappa = 0{\cdot}1785$
Formel (5a)	$\lambda' = 0$	$\lambda = -0{\cdot}1785$
Formel (5a)	$\mu' = -0{\cdot}044625$	$\mu = 0$

$D = 1{\cdot}000$

Formel	Konstante für ε	Konstante für γ	Konstante für *Sch*
(6a)	$m_1 = -0{\cdot}1155$	$m_2 = 0{\cdot}1365$	$m_3 = 0{\cdot}1575$
(6a)	$n_{1\alpha} = 0{\cdot}1275$	$n_{2\alpha} = -0{\cdot}2456$	$n_{3\alpha} = -0{\cdot}0595$
(6a)	$p_{1\alpha} = -0{\cdot}225$	$p_{2\alpha} = 0{\cdot}575$	$p_{3\alpha} = -0{\cdot}35$
(6a)	$q_{1\alpha} = -0{\cdot}06$	$q_{2\alpha} = -0{\cdot}64$	$q_{3\alpha} = 0{\cdot}7$
(6a)	$n_{1\beta} = -0{\cdot}02$	$n_{2\beta} = 0{\cdot}07$	$n_{3\beta} = -0{\cdot}05$
(6a)	$p_{1\beta} = 0{\cdot}2$	$p_{2\beta} = -0{\cdot}7$	$p_{3\beta} = 0{\cdot}5$
(6a)	$q_{1\beta} = -0{\cdot}04$	$q_{2\beta} = 0{\cdot}14$	$q_{3\beta} = -0{\cdot}10$
(20a)	$D_{1a} = -0{\cdot}189$	$D_{2a} = 0{\cdot}6615$	$D_{3a} = -0{\cdot}4725$
(22a)	$D_{1b} = -0{\cdot}063$	$D_{2b} = 0{\cdot}2205$	$D_{3b} = -0{\cdot}1575$
(22a)	$D_{1c} = -0{\cdot}084$	$D_{2c} = 0{\cdot}294$	$D_{3c} = -0{\cdot}21$
(20b)	$\delta_1 = 0{\cdot}294$	$\delta_2 = 0{\cdot}042$	$\delta_3 = 0{\cdot}021$
(8a)	$R_{1f} = -0{\cdot}28$	$R_{2f} = -0{\cdot}18$	$R_{3f} = -0{\cdot}14$
(8a)	$R_{1g} = 0{\cdot}38$	$R_{2g} = 0{\cdot}78$	$R_{3g} = 0{\cdot}94$
(8a)	$R_{1h} = 0{\cdot}9$	$R_{2h} = 0{\cdot}40$	$R_{3h} = 0{\cdot}20$
(8a)	$r_{1f} = 1{\cdot}1$	$r_{2f} = 0{\cdot}40$	$r_{3f} = 0{\cdot}46$
(8a)	$r_{1g} = -0{\cdot}325$	$r_{2g} = 0{\cdot}025$	$r_{3g} = 0{\cdot}26$
(8a)	$r_{1h} = -0{\cdot}775$	$r_{2h} = -0{\cdot}425$	$r_{3h} = -0{\cdot}2$

Tabelle 4. Berührungsparabeln.

Berührungsparabeln — Formel für ε

$$x = \frac{\left(-2m_1 t - \begin{vmatrix} B_1 B_2 \\ c_1 c_2 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} b_1 b_2 \\ C_1 C_2 \end{vmatrix}\right)(B_1 - C_1) - \left(m_1 t^2 - \begin{vmatrix} B_1 B_2 \\ C_1 C_2 \end{vmatrix}\right)(b_1 - c_1)}{\begin{vmatrix} B_1 B_2 \\ b_1 b_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b_1 b_2 \\ C_1 C_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} c_1 c_2 \\ B_1 B_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} C_1 C_2 \\ c_1 c_2 \end{vmatrix}}$$

$$y = \frac{\left(-2m_1 t - \begin{vmatrix} B_1 B_2 \\ c_1 c_2 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} b_1 b_2 \\ C_1 C_2 \end{vmatrix}\right)(B_2 - C_2) - \left(m_1 t^2 - \begin{vmatrix} B_1 B_2 \\ C_1 C_2 \end{vmatrix}\right)(b_2 - c_2)}{\begin{vmatrix} B_1 B_2 \\ b_1 b_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b_1 b_2 \\ C_1 C_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} c_1 c_2 \\ B_1 B_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} C_1 C_2 \\ c_1 c_2 \end{vmatrix}}$$

ε: $x = -0{\cdot}33\,t^2 - 0{\cdot}44\,t + 0{\cdot}30$; $y = 1{\cdot}2375\,t^2 - 2{\cdot}2\,t + 1{\cdot}0$

η: $x = -0{\cdot}2377\,t^2 + 0{\cdot}1056\,t + 0{\cdot}028$; $y = -0{\cdot}2136\,t^2 + 0{\cdot}52\,t - 0{\cdot}36$

Sch: $x = 0{\cdot}35\,t^2 - 0{\cdot}1\,t + 0{\cdot}13$; $y = 0{\cdot}175\,t^2 - 0{\cdot}5\,t + 0{\cdot}15$

Berührungspunkte mit den Geraden	Koordinaten	ε-Parabel	η-Parabel	*Sch*-Parabel
$L_\beta \equiv 0$	$x =$	0·30	0·028	0·13
	$y =$	1·00	− 0·36	0·15
$L_\gamma \equiv 0$	$x =$	− 0·47	− 0·1041	0·38
	$y =$	0·0375	− 0·0536	0·175

α) Berechnung für ε und seine Komponenten.

Die Hilfsgeraden haben folgende Gleichungen:

$l_{1\alpha} = 0{\cdot}1275 - 0{\cdot}225\,x - 0{\cdot}06$ [Formel (6a), S. 82]

$L_{1\alpha} = 0{\cdot}012 - 0{\cdot}225\,x - 0{\cdot}06$ [Formel (11a), S. 85]

$L_{1\beta} = -0{\cdot}02 + 0{\cdot}200\,x - 0{\cdot}04$ [Formel (6a), S. 82]

$L_{1\gamma} = -0{\cdot}008 - 0{\cdot}025\,x - 0{\cdot}1$ [Formel (11'), S. 85].

Die Gleichungen der Extremgeraden berechnen sich aus den Ausdrücken:

a) ε: $L_\varepsilon = t^2(0{\cdot}012 - 0{\cdot}225\,x - 0{\cdot}06\,y) + (2t-1)(-0{\cdot}02 + 0{\cdot}2\,x - 0{\cdot}04\,y) = 0$ (Formel 15, S. 87).

b) F in ε: $L_\varepsilon + [-0{\cdot}454\,(t^2 - t)^2 + (0{\cdot}0314 + 0{\cdot}0982\,x + 0{\cdot}3929\,y)\,t^2] = 0$ (Formel 23, S. 94).

c) G in ε: $L_\varepsilon + [-0{\cdot}099\,(t^2 - t)^2 + (0{\cdot}0068 + 0{\cdot}0214\,x + 0{\cdot}0855\,y)\,t^2] = 0$ (Formel 23, S. 94).

d) H in ε: $L_\varepsilon + [-0{\cdot}099\,(t^2 - t)^2 + (0{\cdot}0068 + 0{\cdot}0215\,x + 0{\cdot}0861\,y)\,t^2] = 0$ (Formel 23, S. 94).

Nach Einsetzen der t-Werte von 0·5 bis 0·9 (nur dieser Bereich ist für uns von Bedeutung!) erhält man die Gleichungen der Extremgeraden:

a)	ε:	$t = 0{\cdot}1$	$0{\cdot}0161 - 0{\cdot}162\,x + 0{\cdot}0314\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}2$	$0{\cdot}0124 - 0{\cdot}129\,x + 0{\cdot}0216\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}3$	$0{\cdot}0090 - 0{\cdot}100\,x + 0{\cdot}0106\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}4$	$0{\cdot}0059 - 0{\cdot}076\,x - 0{\cdot}0016\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}5$	$0{\cdot}0030 - 0{\cdot}056\,x - 0{\cdot}0150\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}6$	$0{\cdot}0003 - 0{\cdot}040\,x - 0{\cdot}0296\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}7$	$-0{\cdot}0021 - 0{\cdot}030\,x - 0{\cdot}0454\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}8$	$-0{\cdot}0043 - 0{\cdot}024\,x - 0{\cdot}0624\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}9$	$-0{\cdot}0062 - 0{\cdot}022\,x - 0{\cdot}0806\,y = 0$
b)	F in ε:	$t = 0{\cdot}1$	$0{\cdot}0127 - 0{\cdot}161\,x + 0{\cdot}0353\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}2$	$0{\cdot}0021 - 0{\cdot}125\,x + 0{\cdot}0373\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}3$	$-0{\cdot}0081 - 0{\cdot}091\,x + 0{\cdot}0459\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}4$	$-0{\cdot}0151 - 0{\cdot}060\,x + 0{\cdot}0612\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}5$	$-0{\cdot}0175 - 0{\cdot}031\,x + 0{\cdot}0832\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}6$	$-0{\cdot}0145 - 0{\cdot}005\,x + 0{\cdot}1118\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}7$	$-0{\cdot}0067 + 0{\cdot}017\,x + 0{\cdot}1471\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}8$	$0{\cdot}0040 + 0{\cdot}038\,x + 0{\cdot}1890\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}9$	$0{\cdot}0155 + 0{\cdot}057\,x + 0{\cdot}2376\,y = 0$
c)	G in ε:	$t = 0{\cdot}5$	$-0{\cdot}0014 - 0{\cdot}0509\,x + 0{\cdot}0063\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}6$	$-0{\cdot}0029 - 0{\cdot}0333\,x + 0{\cdot}0011\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}7$	$-0{\cdot}0031 - 0{\cdot}0197\,x - 0{\cdot}0034\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}8$	$-0{\cdot}0024 - 0{\cdot}0103\,x - 0{\cdot}0076\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}9$	$-0{\cdot}0015 - 0{\cdot}0049\,x - 0{\cdot}0113\,y = 0$
d)	H in ε:	$t = 0{\cdot}5$	$-0{\cdot}0014 - 0{\cdot}0508\,x + 0{\cdot}0065\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}6$	$-0{\cdot}0029 - 0{\cdot}0332\,x + 0{\cdot}0014\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}7$	$-0{\cdot}0031 - 0{\cdot}0197\,x - 0{\cdot}0032\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}8$	$-0{\cdot}0024 - 0{\cdot}0102\,x - 0{\cdot}0072\,y = 0$
		$t = 0{\cdot}9$	$-0{\cdot}0015 - 0{\cdot}0048\,x - 0{\cdot}0108\,y = 0$

Die zeichnerische Ermittlung der Extremgeraden für ε geht aus Fig. 16 und Fig. 18 hervor. In ersterer ergeben sich die Extremgeraden durch Verbindung des Punktes O_0 mit den Berührungspunkten der ε-Parabel, in letzterer durch Konstruktion nach Formel (15) auf S. 87 (für $t = 0{\cdot}3$ und $0{\cdot}6$ ist die Konstruktion ausgeführt). Die zeichnerische Ermittlung der Richtung von Extremgeraden für F in ε nach Formel (24), S. 94 wird in Fig. 18 gezeigt (Zeichnung durchgeführt wieder für $t = 0{\cdot}3$ und $0{\cdot}6$). Zieht man durch die entsprechenden Parabelberührungspunkte Parallelen mit den in Fig. 18 gefundenen Richtungen, so hat man auch die Lagen der Extremgeraden für F in ε. In ähnlicher Weise wurden auch die Richtungen der Extremgeraden für G und H in ε gefunden (Fig. 18: G in ε; Zeichnung für die t-Werte $0{\cdot}4$ und $0{\cdot}7$ durchgeführt. Fig. 18: H in ε; Zeichnung für die t-Werte $0{\cdot}4$ und $0{\cdot}5$ durchgeführt). Es sei nur kurz erwähnt, daß die rechnerisch mit den zeichnerisch gefundenen Extremgeraden, wie zu erwarten war, übereinstimmen.

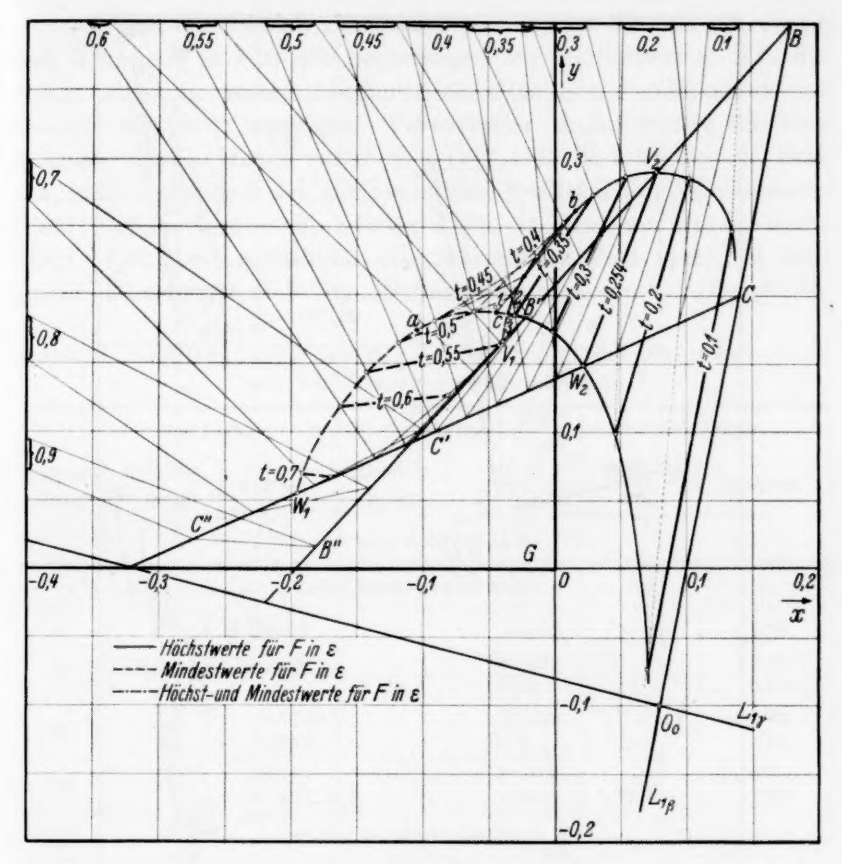


Fig. 17.

Durch Schnitt der Extremgeraden mit den entsprechenden Konodendreiecken ergeben sich die Extrembereiche. Diese sind für ε und G und H in ε Kurvendreiecke: für ε $U_1V_1W_1$, G in ε $U_2V_1W_1$ und H in ε $U_3V_1W_1$ (Fig. 16). Nur für F in ε (Fig. 17) haben wir es mit einem verwickelteren Gebilde zu tun: Man erkennt ein Feld, in dem sich die Extremgeraden schneiden (Feld abc) und zwei Felder, in denen sich die Extremgeraden nicht schneiden (Felder W_1V_1 c und c V_2W_2).

Um entscheiden zu können, was für Reaktionen auftreten und bei welchen Temperaturen eine Reaktion in eine andere übergeht, ist noch die Bestimmung der Art des Extremums wichtig. So findet man als zweite Differentialquotienten, die uns darüber Auskunft geben [Formel (26), S. 97], die in Tabelle 5 zusammengefaßten Werte.

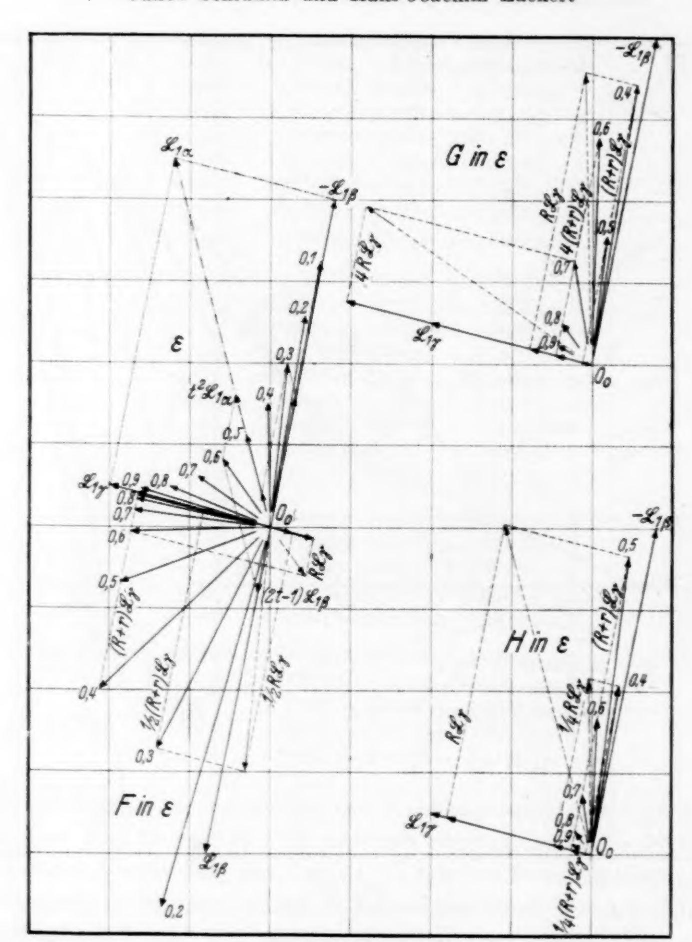


Fig. 18.

Tabelle 5.

Untersuchter Punkt	ε		F in ε						G in ε	H in ε
$x =$	− 0·12	− 0·082	− 0·1	− 0·06	0·021	− 0·02	− 0·035	− 0·035	− 0·345	− 0·34
$y =$	0·18	0·126	0·125	0·19	0·220	0·20	0·199	0·199	0·14	0·14
$t =$	0·6	0·6	0·6	0·5	0·3	0·35	0·375	0·5	0·8	0·8
$\frac{d^2 v_1}{dt^2}$; $\frac{d^2 u_1}{dt^2}$	6·66	5·4	1·930	0·880	− 2·04	− 1·363	− 1·062	1·108	1·847	4·222
Art des Extremums	Min.	Min.	Min.	Min.	Max.	Max.	Max.	Min.	Min.	Min.

Wie aus der Tabelle zu erkennen ist, haben die Mengen von ε und G bzw. H in ε in den Legierungen nur Mindestwerte, d. h. die Menge sinkt im ersten Abschnitt der Reaktion, während sie im zweiten Abschnitt zunimmt. Verwickelter sind indessen die Verhältnisse für die Menge von F in ε (Fig. 17). Es tritt hier ein Feld auf, in dem während der monovarianten Reaktion nur Mindestwerte (Feld $V_1 W_1 c$), ferner ein zweites Feld, in dem nur Höchstwerte (Feld $c V_2 W_2$) und schließlich noch ein drittes Feld (abc), in dem zuerst Höchstwerte und dann Mindestwerte vorkommen. Obwohl die

Tabelle 6. Schnittpunkte der Begrenzungslinien der Extrembereiche mit den Gleichgewichtslinien.

Komponenten	ε-Phase Bezeichnung	ε-Phase t-Wert	η-Phase Bezeichnung	η-Phase t-Wert	*Sch*-Phase Bezeichnung	*Sch*-Phase t-Wert
	für den Schnittpunkt					
	auf der Gleichgewichtslinie a.					
	U_1	0·6429	—	4·8462	—	— 2·80
F	Kein Schnittpunkt		—	4·8462	—	— 2·80
			U_5	0·45	U_6	0·304
G	U_2	0·8714	—	4·8462	—	— 2·80
	—	2·1958	—	— 31·2	—	3·61
H	U_3	0·8795	—	4·8462	—	— 2·80
	—	1·9607	U_4	0·9412	—	1·00
	auf der Gleichgewichtslinie b.					
	V_1	0·54	—	— 5·25	—	— 0·892
F	V_1	0·54	—	2·493	—	— 0·892
	V_2	0·254	V_5	0·2936	V_6	0·304
G	V_1	0·54	—	15·732	—	— 0·892
	—	1·169	—	— 3·200	—	3·61
H	V_1	0·54	V_4	0·8547	—	— 0·892
	—	1·16	—	1·7787	—	1·00
	auf der Gleichgewichtslinie c.					
	W_1	0·72	—	2·1538	—	— 9·61
F	W_1	0·72	—	2·1538	W_6	0·5226
	W_2	0·254	W_5	0·45	—	— 0·7124
G	W_1	0·72	—	2·1538	—	2·4931
	—	1·169	—	— 31·2	—	— 1·8619
H	W_1	0·72	—	2·1538	—	1·0523
	—	1·16	W_4	0·9412	—	— 1·3541

Als zweite Differentialquotienten [Formel (26), S. 97) erhält man für den Punkt $x = -0{\cdot}04$; $y = 0{\cdot}235$; $t = 0{\cdot}4$, der zu dem Extrembereich F in η gehört, den positiven Wert $5{\cdot}87$, für den Punkt $x = -0{\cdot}24$;

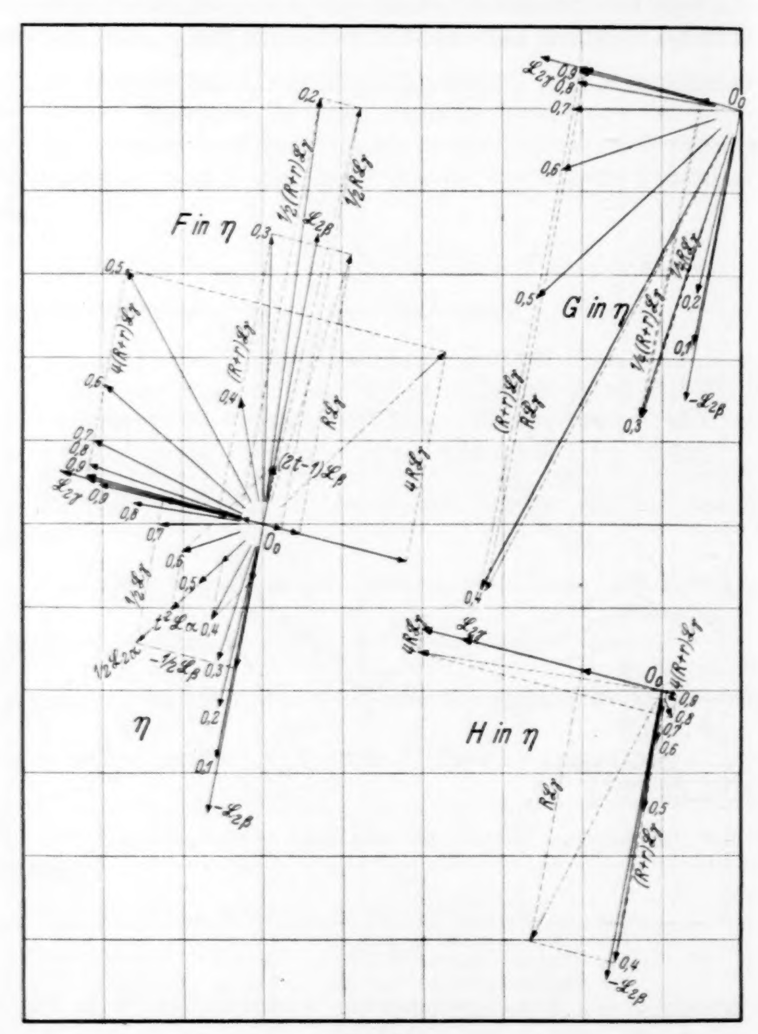


Fig. 20.

$y = 0{\cdot}03$; $t = 0{\cdot}9$, der zu dem Extrembereich H in η gehört, den negativen Wert $-23{\cdot}233$. Im ersteren Falle hat man also Mindestwerte, im letzteren Falle Höchstwerte. Der Extrembereich F in η ist ohne

Bedeutung, während der von H in η in dem wichtigen Bereich $t=0{\cdot}5$ bis $t=0{\cdot}9$ liegt. In letzterem Bereich nimmt die Menge von H in η im ersten Abschnitt der Reaktion zu, im zweiten Abschnitt ab. Alle anderen Mengen, also die von η selbst, die von F und G in η, nehmen während der Reaktion nur zu.

Wichtig sind noch die Schnittpunkte der Begrenzungslinien der Extrembereiche mit den Gleichgewichtslinien. Diese sind in den mittleren Spalten der Tabelle 6 (S. 109) zusammengestellt.

γ) Berechnung für die Schmelze und ihre Komponenten.

Nachdem nun das Verhalten von ε und η während der Reaktion bekannt ist, könnte man ohne weiteres die Erstarrung von Legierungen besprechen. Nichtsdestoweniger ist es sehr aufschlußreich, auch einiges über das Verhalten der Schmelze auszusagen. Die Gleichungen der Hilfsgeraden sind:

$$l_{3\alpha}=-0{\cdot}0595-0{\cdot}35x+0{\cdot}7y \quad \text{[Formel (6a), S. 82]}$$
$$L_{3\alpha}=0{\cdot}098-0{\cdot}35x+0{\cdot}7y \quad \text{[Formel (11a), S. 85]}$$
$$L_{3\beta}=-0{\cdot}050+0{\cdot}5x-0{\cdot}1y \quad \text{[Formel (6a), S. 82]}$$
$$L_{3\gamma}=0{\cdot}048+0{\cdot}15x+0{\cdot}6y \quad \text{[Formel (11'), S. 85].}$$

Die Gleichungen der Extremgeraden berechnen sich aus den Ausdrücken:

a) Sch: $L_{Sch}=t^2(0{\cdot}098-0{\cdot}35x+0{\cdot}7y)+(2t-1)(-0{\cdot}05+0{\cdot}5x-0{\cdot}1y)=0$

b) F in Sch: $L_{Sch}+[0{\cdot}5175(t^2-t)^2+(-0{\cdot}1577-0{\cdot}4928x-1{\cdot}9714y)t^2]=0$

c) G in Sch: $L_{Sch}+[-0{\cdot}0436(t^2-t)^2+(0{\cdot}01328+0{\cdot}04149x+0{\cdot}16596y)t^2]=0$

d) H in Sch: $L_{Sch}+[0{\cdot}1575(t^2-t)^2+(-0{\cdot}048-0{\cdot}15x-0{\cdot}6y)t^2]=0$

Von den Extremgeraden, die aus diesen Ausdrücken errechnet werden, kommen nur die folgenden in Betracht:

a) Sch:	$t=0{\cdot}1$	$0{\cdot}0409-0{\cdot}403x+0{\cdot}087y=0$
	$t=0{\cdot}2$	$0{\cdot}0339-0{\cdot}314x+0{\cdot}088y=0$
	$t=0{\cdot}3$	$0{\cdot}0288-0{\cdot}231x+0{\cdot}103y=0$
	$t=0{\cdot}4$	$0{\cdot}0256-0{\cdot}156x+0{\cdot}132y=0$
	$t=0{\cdot}5$	$0{\cdot}0245-0{\cdot}087x+0{\cdot}175y=0$
	$t=0{\cdot}6$	$0{\cdot}0252-0{\cdot}026x+0{\cdot}232y=0$
b) F in Sch:	$t=0{\cdot}1$	$-0{\cdot}0015-0{\cdot}0049x-0{\cdot}0197y=0$
	$t=0{\cdot}2$	$0{\cdot}0413-0{\cdot}3337x+0{\cdot}0091y=0$
	$t=0{\cdot}3$	$0{\cdot}0374-0{\cdot}2758x-0{\cdot}0744y=0$
	$t=0{\cdot}4$	$0{\cdot}0302-0{\cdot}2348x-0{\cdot}1834y=0$
	$t=0{\cdot}5$	$0{\cdot}0174-0{\cdot}2107x-0{\cdot}3178y=0$
	$t=0{\cdot}6$	$-0{\cdot}0016-0{\cdot}2034x-0{\cdot}4777y=0.$

Die zeichnerische Ermittlung der Extremgeraden für *Sch* ist aus Fig. 19 und Fig. 21 zu ersehen (vgl. das auf S. 106 über die zeichnerische Ermittlung von ε-Extremgeraden Gesagte!). Im Bereich $t=0$ bis $t=1$ erfolgt kein Schnitt mit einem entsprechenden Konodendreieck, demzufolge fehlt hier ein Extrembereich für *Sch*. Die Zeichnung der Richtung von Extremgeraden der Komponenten

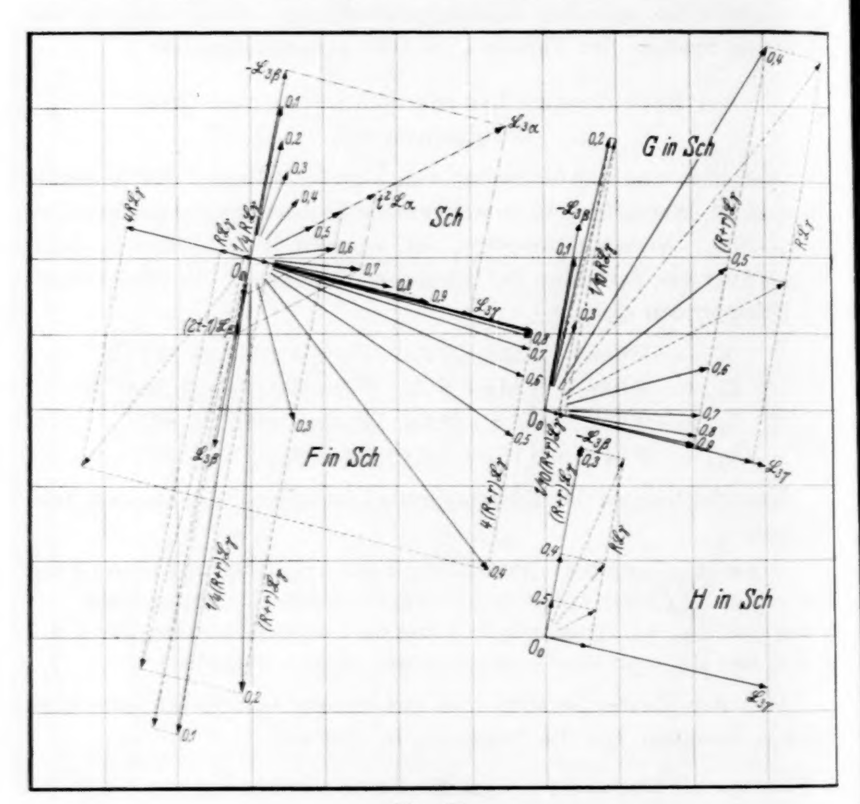


Fig. 21.

ist in Fig. 21 dargestellt. Für die Komponente F tritt in dem für uns wichtigen Bereich $t=0{\cdot}5$ bis $t=0{\cdot}9$ ein Extremum auf (Bereich $U_6 V_6 W_6$ in Fig. 19). Für die beiden anderen Komponenten G und H ist in diesem Bereich kein Extremum vorhanden.

Für den Punkt $x=-0{\cdot}06$; $y=0{\cdot}24$; $t=0{\cdot}4$, der zu dem Extrembereich F in *Sch* gehört, liefert die zweite Ableitung [Formel (26), S. 97] den negativen Wert $-5{\cdot}586$. Man hat es in diesem Bereich

also mit Höchstwerten zu tun: die Menge von F in *Sch* nimmt im ersten Abschnitt der Reaktion zu, im zweiten ab.

Die Schnittpunkte der Begrenzungslinien von den Extrembereichen mit den Gleichgewichtslinien gehen aus den letzten Spalten der Tabelle 6 (S. 109) hervor.

IV.

In diesem Abschnitt soll die Erstarrung einiger Legierungen, die in dem wichtigen Bereich von $t = 0{\cdot}5$ bis $t = 0{\cdot}9$ liegen, besprochen werden (Fig. 22).

a) Legierung 1 im Feld $A'B'V_1U_3$. Die Erstarrung beginnt mit Abscheidung von primären ε-Kristallen. Die Schmelzbahn bewegt

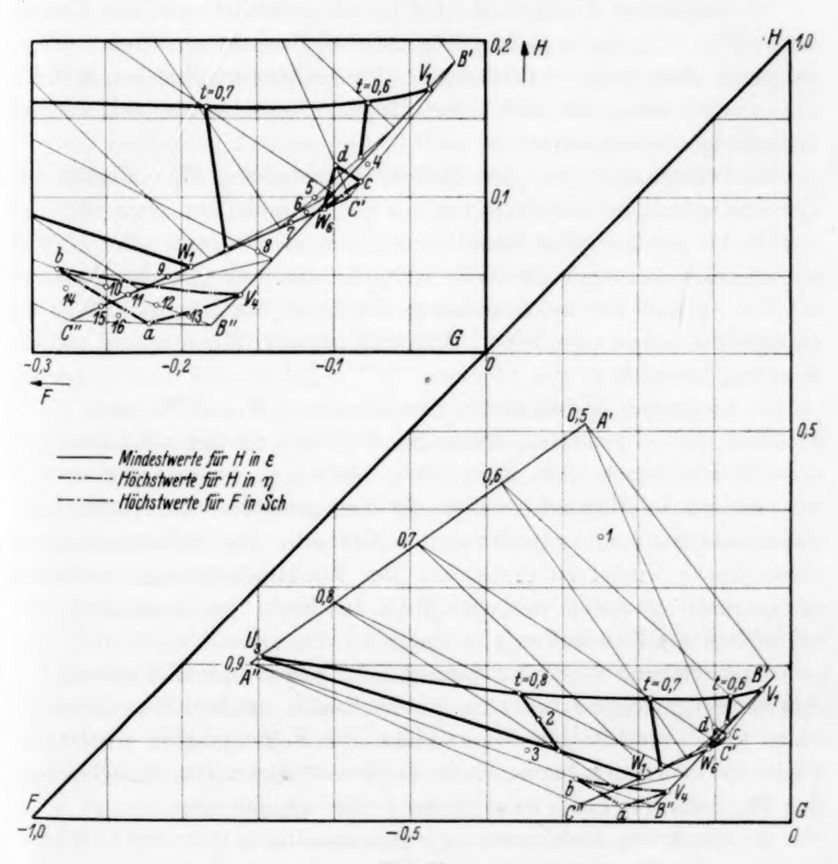


Fig. 22.

sich zur Linie $C'C''$, und sobald diese Linie erreicht ist, folgt bis zu Ende der Erstarrung die peritektische Reaktion $\varepsilon + Sch \rightarrow \eta$.

b) Legierung 2 im Feld $V_1W_1U_3$. Beginn der Erstarrung mit Ausscheidung von ε-Kristallen. Die Schmelzbahn erreicht $C'C''$, alsdann setzt die peritektische Reaktion $\varepsilon + Sch \rightarrow \eta$ ein, die bei $t = 0·8$ mit der monovarianten Zwischenreaktion $Sch \rightarrow \eta$ in die eutektische $Sch \rightarrow \varepsilon + \eta$ übergeht. Während letzterer Reaktion findet die Erstarrung ihr Ende.

c) Legierung 3 im Felde $A''U_3W_1C''$. Zuerst werden primäre ε-Kristalle abgeschieden. Die Schmelzbahn erreicht $C'C''$, und ab hier kommt bis zu Ende der Erstarrung die eutektische Reaktion $Sch \rightarrow \varepsilon + \eta$.

d) Legierung 4 innerhalb $A'B'C'$. Unmittelbar auf die Temperatur T_1' ($t' = 0$), ganz gleichgültig, welche Reaktionen schon vorausgegangen sind, folgt die peritektische Umsetzung $\varepsilon + Sch \rightarrow \eta$, wobei ε verbraucht wird. Bis Ende der Erstarrung scheiden sich hierauf ungesättigte η-Mischkristalle ab.

e) Legierung 5 auf der Berührungsparabel V_1W_1. Beginn der Erstarrung mit Abscheidung von ε. Die Schmelzbahn erreicht $C'C''$, womit die peritektische Reaktion $\varepsilon + Sch \rightarrow \eta$ beginnt. Bei $t = 0·65$ wo ε gerade restlos verbraucht ist, geht die peritektische Reaktion $\varepsilon + Sch \rightarrow \eta$ mit der monovarianten Zwischenreaktion $Sch \rightarrow \eta$ in die eutektische $Sch \rightarrow \varepsilon + \eta$ über. Während letzterer Reaktion ist die Erstarrung beendet.

f) Legierung 6 innerhalb den Linien V_1W_1, $B'B''$ und $C'C''$. Zuerst erstarren primäre ε-Kristalle. Nachdem die Schmelzbahn $C'C''$ erreicht ist, beginnt die Reaktion $\varepsilon + Sch \rightarrow \eta$, wobei ε restlos verbraucht wird. Hierauf verläßt die Schmelzbahn die Kurve $C'C''$ unter Abscheidung ungesättigter η-Kristalle, um später allerdings diese Kurve wieder zu erreichen. Bei Wiedererreichung der Kurve ist η wieder gesättigt und nun folgt bis Ende der Erstarrung Abscheidung des Eutektikums ($\varepsilon + \eta$).

g) Legierung 7 auf der Linie $C'C''$. Beginn der Erstarrung mit Abscheidung ungesättigter η-Mischkristalle, wobei die Schmelzbahn $C'C''$ verläßt. In W_1 erreicht die Schmelzbahn wieder die Linie $C'C''$, um sich bis zu Ende der Erstarrung unter Ausscheidung des Eutektikums ($\varepsilon + \eta$) auf dieser weiter zu bewegen.

h) Legierung 8. Erstarrung wie Legierung 7, nur wird $C'C''$ erst bei einer Temperatur etwas unterhalb W_1 erreicht.

i) Legierung 9 auf der Linie $C'C''$. Von Anfang bis zu Ende der Erstarrung scheidet sich stets das Eutektikum $\varepsilon + \eta$ ab.

j) Legierung 10 auf der Linie $A''B''$. Beginn der Erstarrung mit Abscheidung von primären ε-Kristallen. Die Schmelzbahn erreicht $C'C''$, alsdann setzt die eutektische Reaktion $Sch \rightarrow \varepsilon + \eta$ ein. Im weiteren Verlauf der Reaktion geht diese mit der monovarianten Zwischenreaktion $Sch \rightarrow \varepsilon$ in die peritektische $\eta + Sch \rightarrow \varepsilon$ über, welch letztere bis Ende der Erstarrung anhält.

k) Legierung 11 und 12 auf der Linie $A''B''$. Erstarrung wie bei Legierung 10, nur mit dem Unterschiede, daß bei Legierung 11 mit Beginn der Erstarrung keine primären ε-Kristalle, sondern sogleich das Eutektikum $\varepsilon + \eta$ und bei Legierung 12 mit Beginn der Erstarrung primäre η-Kristalle abgeschieden werden.

l) Legierung 13 auf der Linie $A''B''$. Zuerst primäre η-Kristalle. Die Schmelzbahn erreicht $C'C''$, worauf die peritektische Reaktion $\eta + Sch \rightarrow \varepsilon$ einsetzt, die bis zu Ende der Erstarrung anhält.

m) Legierung 14 innerhalb $A''B''C''$. Zuerst primäre ε-Kristalle. Nachdem die Schmelzbahn $C'C''$ erreicht hat, wird bis zur Erreichung der Temperatur T_2' $(t' = 1)$ das Eutektikum $\varepsilon + \eta$ abgeschieden, womit die Erstarrung aber noch nicht beendet ist.

n) Legierung 15 innerhalb $A''B''C''$. Von Beginn der Erstarrung bis Erreichung von T_2' nur $(\varepsilon + \eta)$-Eutektikum.

o) Legierung 16 innerhalb $A''B''C''$. Zuerst primäre η-Kristalle. Nachdem die Schmelzbahn $C'C''$ erreicht ist, wird bis T_2' $(t' = 1)$ $(\varepsilon + \eta)$-Eutektikum abgeschieden. Die Erstarrung ist genau wie bei Legierung 14 und 15 bei T_2' noch nicht beendet.

p) Legierungen innerhalb cdW_6 (Fig. 22) sind dadurch ausgezeichnet, daß bei ihnen die F-Menge in der Schmelze während der monovarianten Erstarrung bis zu einer bestimmten Temperatur zu- und erst dann abnimmt.

q) Legierungen innerhalb $cC'W_6$ (Fig. 22) weisen im Verlaufe der monovarianten Reaktionen zwischen ε, η und Sch eine ständige Zunahme der F-Menge in der Schmelze auf. Erst während der auf diese Reaktionen folgenden Ausscheidung von ungesättigten η-Kristallen nimmt die F-Menge in der Schmelze wieder ab.

r) In diesem Punkt werden die Veränderungen der Menge von F in ε betrachtet. Hierbei ist besonders zu beachten, daß in dem Feld abc (Fig. 17) die Menge von F in ε während der Reaktion zwischen ε, η und Sch sich folgendermaßen verändert: Zunahme bis zu

einem Höchstwert, alsdann Abnahme bis zu einem Mindestwert und dann bis zu Ende der Erstarrung wieder Zunahme. Da aber die Erstarrungsverhältnisse lediglich ab $t = 0{\cdot}5$ betrachtet werden sollen, treten die Höchstwerte nicht in Erscheinung, da die tiefste Temperatur, bei der nach der Zeichnung noch Höchstwerte vorkommen können, bei $t = 0{\cdot}475$, also noch oberhalb $t = 0{\cdot}5$ liegt. Die unten angegebenen Legierungen erstarren also folgendermaßen:

Legierung 1: Ab $t = 0{\cdot}5$ bis zu Ende der Erstarrung die Reaktion $\varepsilon + Sch \rightarrow \eta$, wobei F in ε zunächst bis zu einem Mindestwert abnimmt, um dann bis zu Ende der Erstarrung zuzunehmen. Praktisch verändert sich also während der monovarianten Reaktion in dem abc-Feld F in ε wie im Felde V_1W_1c, da durch den Umstand, daß die Erstarrungsverhältnisse erst ab $t = 0{\cdot}5$ betrachtet werden, von den zwei Extremwerten nur einer in Erscheinung treten kann.

Legierung 2 innerhalb cV_2W_2: Ab $t = 0{\cdot}5$ bis Ende der Erstarrung $\varepsilon + Sch \rightarrow \eta$. Bei letzterer Reaktion nimmt die Menge von F in ε bis zu einem Höchstwert zu (bis $t = 0{\cdot}36$), alsdann ab; d. h. in dem praktisch wichtigen Gebiet $t > 0{\cdot}5$ nur ab.

Legierung 3: Ab $t = 0{\cdot}5$ bis Ende der Erstarrung $\varepsilon + Sch \rightarrow \eta$, wobei die Menge von F in ε dauernd abnimmt.

Legierung 1 in Fig. 22: vgl. Punkt a (S. 115). Die Menge von F in ε nimmt während der Reaktion $\varepsilon + Sch \rightarrow \eta$ dauernd zu.

Ein weiteres vollständig durchgerechnetes Beispiel befindet sich in einer von dem einen der Verfasser veröffentlichten Arbeit über Kupfer – Nickel – Zink-Legierungen[1]).

[1]) J. Schramm: Kupfer – Nickel – Zink - Legierungen. Würzburg: Konrad Triltsch. 1935. S. 25 bis 53.

Zur allgemeinen Säuren- und Basenkatalyse in leichtem und schwerem Wasser. Die durch Wasserstoffionen katalysierte Bromierung des Acetons.

Von

O. Reitz.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 4. 37.)

Es wird die Geschwindigkeit der durch Wasserstoffionen katalysierten Bromierung und damit der Enolisierung des Acetons in leichtem und schwerem Wasser und in $H_2O - D_2O$-Gemischen bei 25° C gemessen. Zu den Versuchen wird „leichtes" und „schweres" Aceton sowie „Gleichgewichts"-Aceton verwandt, d. h. Aceton, bei dem durch längeres Erwärmen der Reaktionslösung das Austauschgleichgewicht mit D_2O-haltigem Wasser eingestellt war.

Die Enolisierung verläuft in D_2O bei Gegenwart von D_3O^+-Ionen 2·1 mal schneller als in H_2O bei Gegenwart von H_3O^+. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß die Konzentration des Komplexes, der sich durch Anlagerung eines Wasserstoffions an den Ketonsauerstoff im Gleichgewicht mit dem Aceton ausbildet, in schwerem Wasser größer ist als in leichtem.

Die Beschleunigung in D_2O wird sowohl für leichtes als auch für schweres Aceton gefunden, obwohl letzteres unter gleichen Bedingungen, d. h. bei gleichem D_2O-Gehalt des Lösungsmittels, immer 7·7 mal langsamer enolisiert wird als leichtes Aceton, da die Loslösung eines Deuterons vom Kohlenstoff schwerer erfolgt als die eines Protons.

In $H_2O - D_2O$-Gemischen nimmt die Enolisierungsgeschwindigkeit nicht linear mit dem D_2O-Gehalt des Wassers zu, die Änderungen sind vielmehr bei niedrigen D_2O-Gehalten langsamer als bei hohen. Die Krümmung dieser Kurve hat also denselben Charakter wie bei der durch Wasserstoffionen katalysierten Rohrzuckerinversion, Acetalspaltung und Zerfallsreaktion des Diazoessigesters.

Unter gleichen Bedingungen ist die Bromierungsgeschwindigkeit des Acetons gleich der Austauschgeschwindigkeit für das erste Wasserstoffatom.

Bei Reaktionen in wässriger Lösung kann man erwarten, in gewissen Fällen aus der Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Gegenwart von schwerem Wasser einen näheren Einblick in den Reaktionsmechanismus zu gewinnen. Die bisherigen Untersuchungen erstrecken sich in der Hauptsache auf Reaktionen, welche Säuren- oder Basenkatalyse zeigen[1]). Die Bromierung des Acetons gestattet nun,

[1]) Zusammenstellung älterer Arbeiten siehe: Reitz, O., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 363. Ferner zur Rohrzuckerinversion: Gross, P., Steiner, H., Suess, H., Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 883. Hamill, W. H. und La Mer, V. K., J. chem.

den Einfluß des schweren Wassers sowohl bei Säuren, als auch bei Basenkatalyse an der gleichen Reaktion zu studieren. Darüber hinaus ist sie in leichtem Wasser schon recht gut untersucht, so daß sie zu dem genannten Zweck besonders geeignet scheint. Es soll hier zunächst über Versuche zur Säurekatalyse der Acetonbromierung berichtet werden.

Experimentelles.

Messung der Bromierungsgeschwindigkeit.

Die Bromierungsgeschwindigkeit wurde aus der zeitlichen Abnahme der Bromkonzentration in den Versuchslösungen bestimmt, wozu die Extinktion der Lösungen fortlaufend mit Hilfe einer Selensperrschichtphotozelle und eines empfindlichen Galvanometers gemessen wurde. Auf diese Weise konnte eine höhere Versuchsgenauigkeit erzielt werden als bei ähnlichen früheren Versuchen[1]), bei denen ein König-Martenssches Spektralphotometer verwandt wurde. Die Einzelheiten der Meßanordnung sind folgende (siehe auch die schematische Darstellung in Fig. 1):

Als Lichtquelle (*HgL*) dient eine Quecksilberhochdrucklampe nach v. Hippel von Schott & Gen., Jena, deren Helligkeit bei Anschluß an die 220-Volt-Gleichstromleitung durch Verwendung eines Eisen-Wasserstoff-Widerstandes (R_1) für 180 mA und durch Abschirmung des stark leuchtenden, aber auch am stärksten in seiner Helligkeit schwankenden positiven Endes des Lichtbogens während der für eine Einzelmessung erforderlichen kurzen Zeit auf $1^0/_{00}$ konstant gehalten werden kann. Aus dem Spektrum dieser Quecksilberlampe wird mittels eines Zeißschen „Monochromatfilters B für Quecksilber- und Heliumlicht" das Licht der grünen Linie $\lambda = 5461$ Å ausgesondert. Die von diesem Filter (*F*) noch mit geringer Intensität durchgelassenen roten *Hg*-Linien beeinträchtigen die Messung nicht, wie besondere Versuche zeigten, bei denen zur Absorption der betreffenden Linien zeitweilig eine $CuSO_4$-Lösung eingeschaltet wurde. Durch Verwendung einer kleinen rechteckigen Blende (*Bl*) und zweier Linsen (L_0, L_1) werden zwei Strahlengänge herausgeblendet, von denen der eine zur Messung der ungeschwächten Lichtintensität dient, während in den anderen eine Mikroküvette (*K*) mit der absorbierenden Reaktionslösung eingesetzt wird. Die Küvette befindet sich in einem von Thermostatenwasser durchspülten Trog mit planen Glasfenstern (*T*) und wurde

---

Physics **4** (1936) 294. Zur Ester- und Acetalspaltung: Wynne-Jones, W. F. K., Chem. Rev. **17** (1935) 115. Hornel, J. C. und Butler, J. A. V., J. chem. Soc. London **1936**, 1361. Orr, W. J. C. und Butler, J. A. V., J. chem. Soc. London **1937**, 330. Zum Diazoessigesterzerfall: Gross, P., Steiner, H. und Krauss, F., Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 877. Zur Ketonenolisierung: Wilson, C. L., J. chem. Soc. London **1936**, 1550. Zur Mutarotation: Hamill, W. H. und La Mer, V. K., J. chem. Physics **4** (1936) 395.

[1]) Reitz, O., loc. cit.

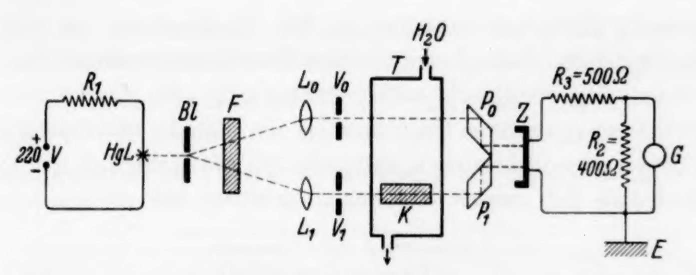


Fig. 1. Schematische Darstellung der Meßanordnung. Es bedeuten: *HgL* Quecksilberlampe; *Bl* Blende; *F* Monochromatfilter; L_0, L_1 zwei Linsen, die in Verbindung mit den rhomboedrischen Prismen P_0 und P_1 die Blendenöffnung *Bl* auf die Photozelle *Z* abbilden; V_0, V_1 zwei Blendenverschlüsse; *K* Mikroküvette für Reaktionslösung; *T* Trog mit planparallelen Glasfenstern, der von Thermostatenwasser durchspült wird; *G* ZERNIKE-Galvanometer; *R* Widerstände.

schon früher beschrieben[1]). Das Licht der beiden Strahlengänge wird schließlich durch zwei rhomboedrische Prismen (P_0, P_1) auf die Photozelle gelenkt; zwei Blendenverschlüsse (V_0, V_1) dienen dazu, kurz hintereinander abwechselnd den Photostrom mit und ohne Absorption zu messen und durch diesen Vergleich die Messungen von langsamen Helligkeitsschwankungen der Lichtquelle unabhängig zu machen. Als Photozelle (*Z*) fand ein PRESSLER-Photoelement System FALKENHAGEN mit einem Durchmesser der lichtempfindlichen Fläche von 17 mm Verwendung; der in dem Element erzeugte Photostrom wird über einen Widerstand von 500 Ω (R_3) direkt einem empfindlichen Galvanometer (*G*) (ZERNIKE-Galvanometer Z_c) zugeführt und der Ausschlag des Galvanometers mit Fernrohr an einer im Abstand von etwa 2·5 m angebrachten beleuchteten Skala abgelesen. Das Galvanometer schwingt gedämpft, der Ausschlag ohne absorbierende Lösung beträgt bei dieser Anordnung 700 bis 800 mm auf der Skala.

Die in der Selenzelle hervorgerufenen Photoströme und mit ihnen die Galvanometerausschläge sind direkt proportional den auf die Zelle einfallenden Lichtintensitäten. Bedeuten I_0 und I_1 die Intensitäten ohne und mit absorbierender Flüssigkeit, g_0 und g_1 die entsprechenden Galvanometerausschläge beim Öffnen der Verschlüsse V_0 bzw. V_1, so ist die Bromkonzentration in der Lösung gegeben durch

$$c_{Br_2} = \frac{1}{\varepsilon \cdot d} \log \frac{C \cdot I_0}{I_1} = \frac{1}{\varepsilon \cdot d} \log \frac{C \cdot g_0}{g_1},$$

worin $\varepsilon_{(\lambda = 5461)} = 9{\cdot}04 \text{ cm}^{-1} \text{ lit mol}^{-1}$ den dekadischen Extinktionskoeffizienten für Brom in wässriger Lösung und $d = 1{\cdot}06$ cm die Dicke der absorbierenden Schicht in der Küvette bezeichnen und wobei die Konstante C zunächst noch Ungleichheiten der beiden Lichtwege,

[1]) REITZ, O., loc. cit.

z. B. auch Reflexionsverlusten an den Glasfenstern der Küvette, Rechnung trägt. Jede Änderung der Bromkonzentration

$$\Delta c_{\overline{Br_2}} = c_{Br_2} - c'_{Br_2} = (1/\varepsilon \cdot d)\ (\log g_0/g_1 - \log g'_0/g'_1)$$

ist von dieser apparativen Unsymmetrie unabhängig, während g_0 und g'_0 nicht gleich zu sein brauchen, falls nämlich die Helligkeit der Lampe sich zwischen den beiden Messungen geändert hat.

Auswertung der Versuche.

Da die Bromierungsreaktion von 1. Ordnung in bezug auf Aceton und ihre Geschwindigkeit der Katalysator-(Wasserstoffionen-)Konzentration direkt proportional ist und da nach der Bruttoreaktion

$$CH_3COCH_3 + Br_2 = CH_2BrCOCH_3 + HBr$$

für jedes verbrauchte Molekül Brom ein H^+-Ion auftritt, sollte die durch Wasserstoffionen katalysierte Bromierung der Differentialgleichung

$$-\frac{dc_{Br_2}}{dt} = k_{H^+} \{c^0_{\text{Aceton}} - (c^0_{Br_2} - c_{Br_2})\} \{c^0_{H^+} + c^0_{Br_2} - c_{Br_2}\}$$

gehorchen, wobei der Index 0 Ausgangskonzentrationen bezeichnet. Die beobachteten Werte blieben jedoch nach einiger Zeit hinter den so berechneten zurück; da die Bromabnahme aber zunächst gradlinig verläuft (siehe das unten als Beispiel mitgeteilte Versuchsprotokoll und Fig. 2, in der für denselben Versuch $\log (g_0/g_1)$ gegen die Zeit t aufgetragen ist), läßt sich die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion bequem graphisch ermitteln und aus ihr die Katalysenkonstante

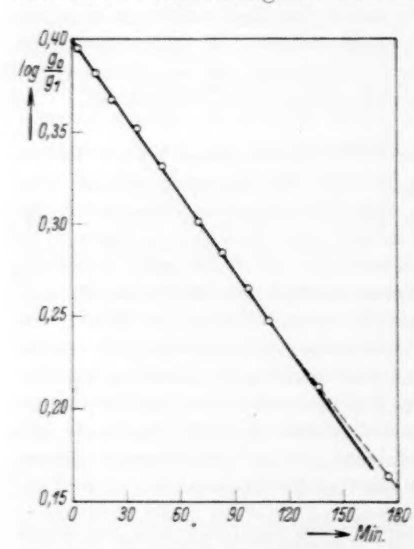


Fig. 2. Beispiel eines Bromierungsversuchs (Versuch 31).

$$k_{H^+} = \frac{1}{c^0_{\text{Aceton}} \cdot c^0_{H^+}} \left(-\frac{dc_{Br_2}}{dt}\right)_{t=0}$$

$$= \frac{1}{\varepsilon \cdot d} \cdot \frac{1}{c^0_{\text{Aceton}} \cdot c^0_{H^+}} \left(\frac{\Delta \log g_0/g_1}{\Delta t}\right)_{t=0} \text{ mol}^{-1}\,\text{lit}\,\text{min}^{-1}$$

berechnen. Die Konstante kann aus den Daten eines Versuchs mit einer Genauigkeit von mindestens 1% bestimmt werden; die Repro-

duzierbarkeit der Versuche, die hauptsächlich durch die Herstellung und Vorbehandlung der Reaktionslösungen (siehe unten) bedingt ist, war aber nur in den günstigsten Fällen ebensogut und betrug im allgemeinen etwa ±2%.

Versuchsprotokoll zu Versuch 31: Bromierung von CH_3COCH_3 in H_2O bei Gegenwart von H_3O^+-Ionen (siehe auch Fig. 2). 0·393 norm. Aceton, 0·2185 norm. HCl. $T = 25{\cdot}0°$ C ± 0·03°.

Zeit in Minuten	Galvanometerausschläge g_0 (ohne Absorption)	Galvanometerausschläge g_1 (mit Absorption)	$\log g_0/g_1$
3	547	220·3	0·395
13	544	226	0·3815
22	542·5	232·8	0·3675
36	577	256·5	0·352
50	561	262	0·331
70	560	280·2	0·301
83	555·5	288·5	0·2845
97	552	299·5	0·2655
109	549	310·5	0·2475
136	537	329·7	0·212
175	525·3	360·5	0·1635

$$k_{H^+} = \frac{1}{9{\cdot}04 \cdot 1{\cdot}06} \cdot \frac{0{\cdot}00139}{0{\cdot}393 \cdot 0{\cdot}2185} = 1{\cdot}69 \cdot 10^{-3} \text{ lit mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

Versuchsergebnisse.

Zum Studium des Einflusses, welchen der schwere Wasserstoff auf die durch Wasserstoffionen katalysierte Bromierung des Acetons in wässriger Lösung haben kann, wurden drei Versuchsserien angestellt, und zwar mit „leichtem“ Aceton, „Gleichgewichts“-Aceton und „schwerem“ Aceton. Unter der Bezeichnung „leichtes“ und „schweres“ Aceton soll verstanden werden, daß das Aceton nur leichten bzw. schweren Wasserstoff enthält, während „Gleichgewichts“-Aceton bedeutet, daß vor Beginn des Versuchs eine Einstellung des Austauschgleichgewichts zwischen dem Wasserstoff des Acetons und dem deuteriumhaltigen Wasser herbeigeführt worden war. In jeder dieser drei Versuchsserien wurde der D_2O-Gehalt des Wassers in dem ganzen Bereich von leichtem bis zu möglichst reinem schwerem Wasser variiert. Sämtliche Versuche wurden bei 25·0° C ausgeführt.

Bromierung von leichtem Aceton in Abhängigkeit vom D_2O-Gehalt des Wassers.

Die Katalysenkonstanten für die Bromierung von „leichtem“ Aceton bei variablem D_2O-Gehalt des Wassers sind in Tabelle 1

zusammengestellt (siehe auch Fig. 3). Über die durch H_3O^+-Ionen katalysierte Bromierung von Aceton in H_2O bei 25° C liegen schon Angaben vor. So findet DAWSON[1]) $k_{H^+} = 1{\cdot}70_5$ und $1{\cdot}72 \cdot 10^{-3}$ lit mol^{-1} min^{-1}, RICE[2]) $1{\cdot}71 \cdot 10^{-3}$, SMITH[3]) $1{\cdot}72 \cdot 10^{-3}$. Der Mittelwert unserer Versuche in H_2O liegt bei $1{\cdot}70 \cdot 10^{-3}$. In diese Absolutbestimmung der Geschwindigkeit geht aber die Schichtdicke d der verwendeten Mikroküvette ein, welche sich nur auf 1 bis 2% genau messen ließ. Da es sich im vorliegenden Fall aber nur um die Ermittlung von Geschwindigkeits**verhältnissen** handelte, wurde auf eine genauere **Absolut**bestimmung verzichtet. Die Versuchslösungen wurden durch Einwägen der entsprechenden Mengen von Wasser, Aceton (Kahlbaum-Präparat „pro analysi") und 3·405 norm. wässriger Salzsäure in ein Wägegläschen hergestellt, nach kurzem Vorwärmen auf die Versuchstemperatur im Thermostaten und nach Umschütteln mit einigen Milligramm Brom mittels einer zur Kapillare ausgezogenen Pipette in das Reaktionsgefäß eingefüllt.

Tabelle 1. Bromierung von leichtem Aceton bei 25° C.

Versuch Nr.	D_2O-Gehalt des Wassers in Molproz.	Konzentrationen in Mol/Liter		$k \cdot 10^3$ lit mol^{-1} min^{-1}
		Aceton	$HCl (DCl)$	
31	0	0·393	0·218[4])	1·69
36	0	0·395	0·205[4])	1·71
127	0	0·494	0·238	1·69
111	15·5	0·650	0·182	1·87
128	33·5	0·581	0·239	1·96
126	41·0	0·370	0·167	2·13
91	41·6	0·482	0·172	2·14
129	47·3	0·406	0·210	2·17
99	54·5	0·544	0·123	2·38
73	74·0	0·725	0·345	2·66
50	81·1	0·453	0·207	2·78
117	81·5	0·665	0·180	2·87
101	82·8	0·596	0·129	2·93
100	83·2	0·626	0·116	2·90
42	86·0	0·496	0·176[4])	3·01
43	86·0	0·582	0·164[4])	2·99
105	97·0	0·564	0·089	3·37
110	97·0	0·816	0·093	3·41
104	97·5	0·554	0·072	3·39

[1]) DAWSON, H. M., Trans. Faraday Soc. **24** (1928) 640. DAWSON, H. M. und KEY, A., J. chem. Soc. London **1928**, 2154. [2]) RICE, F. O. und UREY, H. C., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 95. [3]) SMITH, G. F., J. chem. Soc. London **1934**, 1744. [4]) Bei diesen Versuchen wurde gasförmiger Chlorwasserstoff zum Ansäuern verwandt.

Die Katalysenkonstante nimmt vom Werte $k_{H^+} = 1{\cdot}70 \cdot 10^{-3}$ lit mol^{-1} min^{-1} in H_2O bis zu $3{\cdot}40 \cdot 10^{-3}$ bei einem D_2O-Gehalt von 97% zu (das zu den Versuchen verwandte 99·6%ige D_2O von der Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab wurde durch die zugesetzte wässrige Salzsäure etwas verdünnt). Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom D_2O-Gehalt des Wassers, auf die in der Diskussion der Versuche noch eingegangen werden soll, ist nicht linear; aus dem Kurvenverlauf kann ein Wert $k_{D^+} = 3{\cdot}54 \cdot 10^{-3}$ lit mol^{-1} min^{-1} in reinem D_2O extrapoliert werden.

Darstellung von schwerem Aceton und seine Bromierung in Abhängigkeit vom D_2O-Gehalt des Wassers.

Die Ergebnisse der Versuche mit „schwerem" Aceton, d. h. Aceton mit möglichst hohem D-Gehalt, sind in Tabelle 2 mitgeteilt. Das D-haltige Aceton wurde durch mehrmaligen Austausch von gewöhnlichem Aceton mit D_2O erhalten. Es war bekannt, daß die Wasserstoffatome im Aceton in neutraler Lösung nur sehr langsam mit D_2O-haltigem Wasser in Austausch treten, rascher dagegen unter Bedingungen, welche auch die Enolisierung beschleunigen[1]). Es war

Tabelle 2. Bromierung von schwerem Aceton bei 25° C.

Versuch Nr.	D-Gehalt in Molprozent im		Konzentrationen in Mol/Liter		$k \cdot 10^3$ lit mol^{-1} min^{-1}
	Aceton	Wasser	Aceton	HCl (DCl)	
79	0	0	0·358[2])	0·169	$1{\cdot}72_5$
81	0	0	0·392[2])	0·276	1·67
90	0	0	0·498[2])	0·187	1·70
80	87·0	0	0·467	0·218	0·409
82	95·5	0	0·631	0·266	0·293
87	95·5	0	0·650	0·347	0·285
89	95·5	37·3	0·384	0·287	0·355
85	95·5	49·9	0·723	0·304	0·380
83	95·5	78·3	0·641	0·298	0·470
86	95·5	95·4	0·610	0·159	0·584
84	95·5	96·2	0·389	0·120	0·573
88	Schweres Aceton wieder mit H_2O rückausgetauscht	3·1	0·520	0·236	(1·52)

[1]) Klar, R., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 335. Halford, J. O., Anderson, L. C. und Bates, J. R., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 491; **57** (1934) 1663.

[2]) Vorbehandlung des Acetons wie bei der Darstellung des schweren Acetons für die folgenden Versuche.

zu erwarten, daß die Austauschgeschwindigkeit für ein Wasserstoffatom gleich der Enolisierungs- und Bromierungsgeschwindigkeit ist, was durch die unten mitgeteilten Versuche exakt bestätigt werden konnte. Einige Vorversuche (Nr. 52, 54, 56 in Tabelle 3 verglichen mit Nr. 129 in Tabelle 1) hatten folgendes Ergebnis: Bei einem D_2O-Gehalt des Wassers von etwa 47% wurde eine Katalysenkonstante von $2{\cdot}17 \cdot 10^{-3}$ für die Bromierung gefunden. Nach 1½stündigem Erhitzen der in ein Glaskölbchen eingeschmolzenen Reaktionslösung auf etwa 80° C war die Geschwindigkeit auf $1{\cdot}60 \cdot 10^{-3}$ gesunken, nach 8stündigem Erhitzen auf $1{\cdot}38 \cdot 10^{-3}$, welcher Wert auch nach 40stündigem Erhitzen erhalten blieb, wobei in allen Fällen die Lösung etwa 0·3 norm. an Salzsäure war. Entsprechende Parallelversuche in leichtem Wasser (Nr. 49, 57, 69 in Tabelle 3) hatten keine Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten durch vorheriges Erhitzen der Lösung ergeben. Der Austausch war also nach 8stündigem Erhitzen auf 80° C beendet, nach 1½stündigem Erhitzen aber noch nicht. Dieses Ergebnis wurde als Grundlage für die Darstellung von schwerem Aceton durch Austausch genommen.

387 mg Aceton wurden in erster Stufe in 1 cm³ Wasser von 86% D_2O-Gehalt bei Gegenwart von 20 mg H_2SO_4 zum Austausch 6 Stunden auf etwa 85° erwärmt. Anschließend wurde zur Trennung des Acetons vom Wasser die Lösung im Vakuum der Wasserstrahlpumpe durch $CaCl_2$ hindurchdestilliert und das Aceton in einer Falle mit flüssiger Luft auskondensiert. Das so zurückgewonnene Aceton wurde noch ein zweites und ebenso ein drittes Mal mit je 1 cm³ 99·6%igem D_2O und 20 mg H_2SO_4 durch etwa 20stündiges Erhitzen auf 80° ausgetauscht. Bei völligem Erreichen des Austauschgleichgewichts sollte der D-Gehalt des Acetons nach der ersten Stufe etwa 60%, nach der zweiten Stufe 87·8% und nach der dritten 96·4% betragen, wobei mit einem Verteilungsquotienten $V = \frac{D/H \text{ im Aceton}}{D/H \text{ im Wasser}} = 0{\cdot}8$ gerechnet ist[1]). Von dem ursprünglich angewandten Aceton wurden 74% nach der letzten Austauschstufe wieder zurückgewonnen. Parallelversuche mit leichtem Wasser (Nr. 79, 81 und 90 in Tabelle 2) zeigten wiederum, daß mit so vorbehandeltem Aceton zuverlässige Geschwindigkeitskonstanten erhalten wurden.

Die Bromierung dieses so erhaltenen „schweren" Acetons verläuft, wenn man bei gleichem D_2O-Gehalt des Wassers vergleicht,

[1]) Wirtz, K., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 121, 321.

etwa sechsmal langsamer als die des „leichten". Wenn also die Absolutgeschwindigkeit auch stark herabgesetzt ist, so stimmt doch die Abhängigkeit der Bromierungsgeschwindigkeit vom D_2O-Gehalt des Wassers mit der beim leichten Aceton gefundenen völlig überein (siehe die graphische Darstellung in Fig. 3): In reinem D_2O (etwas extrapoliert) ist die Geschwindigkeit ebenfalls 2·1 mal größer als in H_2O; die Kurve ist nicht linear; die Abweichung von der Linearität hat denselben Betrag, maximal etwa 16 %. Der Schnittpunkt dieser Kurve mit der für „Gleichgewichts"-Aceton gefundenen (siehe unten) liegt bei einem D_2O-Gehalt von etwa 96 %. Der wirkliche D-Gehalt des „schweren" Acetons war also etwas geringer als der aus dem Austauschgleichgewicht errechnete, nämlich — unter Berücksichtigung des Verteilungsquotienten — etwa 95 % an Stelle von 96·4 %. Eine zuverlässige Extrapolation der bei dem „schweren" Aceton gefundenen Geschwindigkeitskonstanten auf reines „schweres", d. h. nur schweren Wasserstoff enthaltendes Aceton ist erst möglich unter Hinzunahme der Versuche mit „Gleichgewichts"-Aceton.

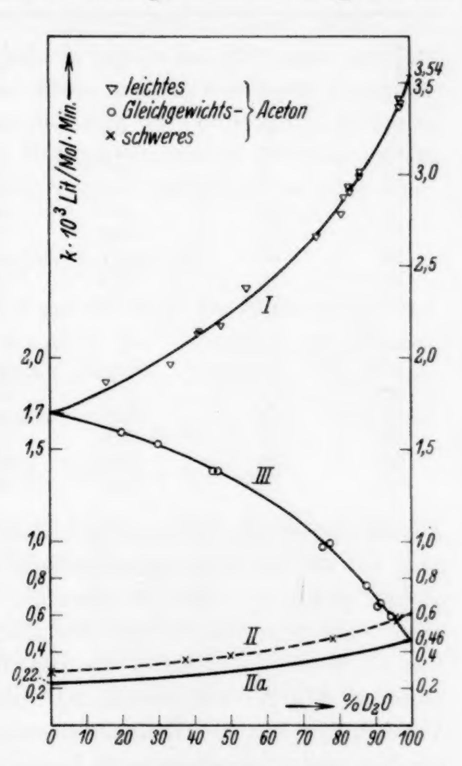


Fig. 3. Die Geschwindigkeit der durch Wasserstoffionen katalysierten Bromierung des Acetons in Abhängigkeit vom D_2O-Gehalt des Wassers. Kurve I: Leichtes Aceton. Kurve II: Schweres Aceton (D-Gehalt 95%). Kurve IIa: Schweres Aceton (D-Gehalt 100% extrapoliert). Kurve III: Gleichgewichtsaceton.

Die Bromierung von „Gleichgewichts"-Aceton in Abhängigkeit vom D_2O-Gehalt des Wassers.

Bei den Versuchen dieser Serie (siehe Tabelle 3) wurden die Reaktionslösungen in Glaskölbchen eingeschmolzen und längere Zeit auf etwa 80° C erwärmt, so daß, wie die Vorversuche zeigten, das

Tabelle 3. Bromierung von Gleichgewichtsaceton bei 25° C.

Versuch Nr.	Austauschdauer in Std. bei etwa 80° C	D_2O-Gehalt des Wassers in Molproz.	Konzentrationen in Mol/Liter		$k \cdot 10^3$ lit mol^{-1} min^{-1}
			Aceton	*HCl* (*DCl*)	
46	—	0	0·325	0·246	1·67
47	—	0	0·477	0·238	1·70
53	—	0	0·459	0·264	1·68
57	40	0	0·355	0·230	1·70
69	14	0	0·715	0·190	1·67
49	2	0	0·560	0·224	1·71
71	17	19·7	0·810	0·211	1·59
70	14	29·9	0·518	0·240	$1{\cdot}53_5$
56	40	45·1	0·539	0·305	1·38
54	8	46·5	0·379	0·318	1·38
52	1·5	47·0	0·495	0·267	(1·60 Austausch unvollständig)
58	14	75·5	0·441	0·337	0·966
122	9	77·5	0·693	0·215	0·985
75	6	87·5	1·002	0·230	0·758
59	14	90·5	0·429	0·238	0·648
62	16	91·0	0·606	0·187	0·662
68	19	94·3	0·942	0·230[1])	0·590

Austauschgleichgewicht mit Sicherheit eingestellt war. Nach Abkühlung auf 25° und Bromzugabe wurde dann die Bromierungsgeschwindigkeit gemessen. Bei den Angaben des D_2O-Gehalts im Wasser ist seine Abnahme durch den Austausch mit Aceton berücksichtigt. Um die Verdünnung durch die wässrige Salzsäure zu vermeiden und näher an den Wert in reinem D_2O heranzukommen, wurde bei einem Versuch (Nr. 68) der Reaktionslösung ein gemessenes Volumen von gasförmigem Chlorwasserstoff hinzugefügt. Die Extrapolation über diesen Versuch hinaus ergibt für die Bromierung von reinem schwerem Aceton in reinem schwerem Wasser den Wert $k_{D^+} = 0{\cdot}46 \cdot 10^{-3}$, die Geschwindigkeit ist also 7·7mal kleiner als die der Bromierung von leichtem Aceton in reinem schwerem Wasser. Hiermit läßt sich jetzt eine extrapolierte Kurve für die Bromierungsgeschwindigkeit von reinem schwerem Aceton in Abhängigkeit vom D_2O-Gehalt des Wassers zeichnen (Kurve IIa in Fig. 3). Für die Bromierung von schwerem Aceton in leichtem Wasser findet man so einen Wert $k_{H^+} = 0{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$.

Die Kurve III für das Gleichgewichtsaceton läßt sich auch aus dem bekannten Verteilungsquotienten und den beiden Kurven I

[1]) *HCl* gasförmig zugesetzt.

und IIa für leichtes und schweres Aceton berechnen, wenn man die Annahme macht, daß sich ein Gemisch der zehn verschiedenen isotopenhaltigen Acetonmoleküle CH_3COCH_3, CH_3COCH_2D usw. bis zu CD_3COCD_2H, CD_3COCD_3 bei der Bromierung so verhält, als ob es nur aus CD_3COCD_3- und CH_3COCH_3-Molekülen in einem durch den Brutto-D-Gehalt gegebenen Verhältnis bestünde. Wie man sich an Hand des Reaktionsmechanismus (siehe unten) überlegen kann, ist diese Voraussetzung gleichbedeutend mit der Forderung, daß die Loslösung eines Protons aus einer Methylgruppe nicht merklich davon beeinflußt wird, ob in dieser Methylgruppe nur H-Atome oder auch D-Atome sitzen. Es ist dann

$$k^{gl}(n) = (1-m)\,k^h(n) + m k^d(n),$$

wobei sich die Indices h, gl und d auf leichtes, Gleichgewichts- und schweres Aceton beziehen und n und m die D-Gehalte von Wasser bzw. Aceton, ausgedrückt in Molenbrüchen, bedeuten. Nach der Definition des Verteilungsquotienten ist $\frac{m}{1-m} \Big/ \frac{n}{1-n} = V$. Also wird

$$k^{gl}(n) = \frac{1}{1-n(1-V)}\,[(1-n)\,k^h(n) + nVk^d(n)].$$

Bei der Austauschtemperatur (80° C) kann $V = 0{\cdot}8$ gesetzt werden[1]). Die Werte für k^h und k^d sind der graphischen Darstellung der Geschwindigkeiten (Fig. 3) entnommen. In der folgenden Tabelle sind die so berechneten Werte für k^{gl} den aus der experimentell gefundenen Kurve abgelesenen gegenübergestellt. Sie stimmen innerhalb der Versuchsfehler mit diesen überein und rechtfertigen unsere Voraussetzung.

Tabelle 4. Gegenüberstellung der gefundenen und der aus den Daten für leichtes und schweres Aceton berechneten Geschwindigkeitskonstanten für Gleichgewichtsaceton.

n	$k^h(n)$	$k^d(n)$	$k^{gl}(n)$ ber. mit $V = 0{\cdot}8$	$k^{gl}(n)$ gem.
0	$1{\cdot}70 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}22 \cdot 10^{-3}$		
0·2	$1{\cdot}87 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}24 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}60 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}60 \cdot 10^{-3}$
0·4	$2{\cdot}10 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}27 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}46 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}44 \cdot 10^{-3}$
0·6	$2{\cdot}41 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}31 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}26 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}23 \cdot 10^{-3}$
0·8	$2{\cdot}83 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}37 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}95 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}92 \cdot 10^{-3}$
1·0	$3{\cdot}54 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}46 \cdot 10^{-3}$		

[1]) Wirtz, K., loc. cit.

Bestimmung der Austauschgeschwindigkeit des Acetons.

Zur genaueren Messung der Geschwindigkeit, mit der die Wasserstoffatome des Acetons gegen schwere Wasserstoffatome aus dem Wasser ausgetauscht werden, wurden Versuchslösungen mit schwerem Wasser, in kleine Glaskölbchen eingeschmolzen, mehrere Tage lang im Thermostaten bei 25° C gehalten. Es war dann ein teilweiser Austausch eingetreten. Aus der anschließenden Messung der Bromierungsgeschwindigkeit k und der Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten für leichtes und Gleichgewichtsaceton k^h und k^{gl} folgt direkt der Austauschgrad zu $\alpha = \frac{k - k^{gl}}{k^h - k^{gl}}$, da nach den Ergebnissen des vorigen Abschnitts auch die Geschwindigkeit für den Austausch eines H-Atoms unabhängig davon sein muß, ob sich schon D-Atome im selben Acetonmolekül befinden. Es ist also

$$\alpha = e^{-6k^{\text{Aust.}} t [H^+, D^+]},$$

wobei $k^{\text{Aust.}}$ die Geschwindigkeit für den durch Wasserstoffionen katalysierten Austausch eines H-Atoms im Aceton bei dem betreffenden D_2O-Gehalt des Wassers bedeutet und $[H^+, D^+]$ die Gesamtwasserstoffionenkonzentration der Lösung angibt. Aus der letzten Spalte in Tabelle 5, in der die Austauschversuche wiedergegeben sind, erkennt man, daß Bromierung von leichtem Aceton und Austausch eines H-Atoms mit genau gleicher Geschwindigkeit verlaufen[1]).

Tabelle 5. Austauschgeschwindigkeit des Acetons bei 25° C.

Vers. Nr.	Austauschdauer in Min.	D_2O-Gehalt des Wassers in Molproz. vor und	nach Austausch	Konzentrationen in Mol/Liter Aceton	HCl, DCl	Bromierungsgeschwindigkeit · 10^3 lit mol^{-1} min^{-1} $k_{\text{gem.}}$	$k_{\text{ber.}}$	Austauschgrad α	$\frac{k^{\text{Austausch}}}{k^{\text{Bromierung}}}$
124	5740	90·0	87·7	0·742	0·323	1·59	1·63	0·632	1·05
123	6710	91·4	89·3	0·710	0·275	1·71	1·62	0·577	0·90
125	6770	90·1	87·0	0·931	0·315	1·56	1·52	0·645	0·95

[1]) Entsprechende Austauschversuche bei höherer Temperatur (68° C) mit anschließender Bromierung bei 25° C ergaben eine Übereinstimmung von Bromierungs- und Austauschgeschwindigkeit nur unter Annahme eines Temperaturkoeffizienten der Reaktion, der etwa 18·2 kcal entspricht, während für die durch H_3O^+-Ionen katalysierte Enolisierung etwa 20·5 kcal gefunden wurde (Rice, F. O. und Kilpatrick jun., M., J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 1401. Smith, G. F., J. chem. Soc. London **1934**, 1744). Eine Erklärung dieser Diskrepanz kann einstweilen nicht gegeben werden.

Die Übereinstimmung von Austausch- und Enolisierungsgeschwindigkeit bedeutet, daß durch einmalige Enolisierung ein Wasserstoffatom des Acetons mit dem Wasser ins Gleichgewicht getreten ist. Der Austausch kann also nur über die Enolform selbst erfolgt sein und nicht schon über irgendeine Zwischenstufe, die mit der Ketoform im Gleichgewicht steht, während z. B. bei der Isomerisierung von Nitrilen gefunden wurde, daß der Austausch wesentlich rascher erfolgt als die Umlagerung[1]).

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Die wichtigsten Ergebnisse der Bromierungsversuche seien noch einmal kurz zusammengefaßt.

a) Es wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten gefunden:

Reaktion	$k \cdot 10^3$ lit mol^{-1} min^{-1}	k_{D^+}/k_{H^+}	$\frac{k^{CH_3COCH_3}}{k^{CD_3COCD_3}}$
Leichtes Aceton:			
1. CH_3COCH_3 in (H_2O, HCl)	1·70	—	—
2. CH_3COCH_3 in (D_2O, DCl)	3·54	2·1	—
Schweres Aceton:			
3. CD_3COCD_3 in (H_2O, HCl)	0·22	—	7·7
4. CD_3COCD_3 in (D_2O, DCl)	0·46	2·1	7·7

b) Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom D_2O-Gehalt des Wassers ist nicht linear.

c) Die Bromierungsgeschwindigkeit von Gleichgewichtsaceton läßt sich in einfacher Weise aus den Geschwindigkeiten für leichtes und schweres Aceton berechnen.

d) Die Austauschgeschwindigkeit für ein H-Atom ist gleich der Bromierungsgeschwindigkeit.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Der Diskussion der Versuche sei der von K. J. PEDERSEN[2]) angegebene Reaktionsmechanismus für die Enolisierung des Acetons in

[1]) INGOLD, C. K., DE SALAS, E. und WILSON, C. L., J. chem. Soc. London 1936, 1328. [2]) PEDERSEN, K. J., J. physic. Chem. 38 (1934) 581. — PEDERSEN löst den Schritt von II nach III noch in zwei Teilreaktionen auf. Da eine solche Aufteilung überhaupt jedoch für die folgenden Überlegungen unwesentlich ist, soll nicht näher darauf eingegangen werden, ob die spezielle von ihm gewählte Form der Aufteilung wahrscheinlich ist.

saurer Lösung zugrunde gelegt, durch welchen einige der Ergebnisse eine einfache Deutung erfahren:

$$CH_3COCH_3 + H_3O^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} CH_3-\underset{\underset{OH^+}{\parallel}}{C}-CH_3 + H_2O \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2 + H_3O^+$$

I (Keton) II (Anlagerungskomplex). III (Enol).

Die Loslösung eines Protons soll vom Sauerstoff leichter erfolgen als vom Kohlenstoff, so daß der Komplex II im allgemeinen wieder Keton zurückliefert und nur selten einmal in der Richtung zum Enol zerfällt. k_3 ist also klein gegen k_2 und II steht immer im Gleichgewicht mit I. Die Komplexkonzentration ist daher durch die Konstante $K = k_1/k_2$ gegeben. Die Geschwindigkeit, mit der Brom und Enol miteinander reagieren, ist groß gegen k_4, so daß bei Gegenwart von Brom die Rückreaktion vom Enol zum Keton nicht berücksichtigt zu werden braucht und man auf diese Weise direkt die Geschwindigkeit der Enolisierung mißt. Da bei Abwesenheit von Brom durch den rückwärtigen Schritt von III nach II Gelegenheit zur Einführung eines D-Atoms gegeben ist, wird die Übereinstimmung von Bromierungs- und Austauschgeschwindigkeit ohne weiteres verständlich, denn die Konzentration der Enolform ist neben derjenigen der Ketoform verschwindend klein.

Wenn wir uns nun der Erklärung der verschiedenen für die Bromierung von leichtem und schwerem Aceton in leichtem und schwerem Wasser gefundenen Geschwindigkeitskonstanten zuwenden wollen, müssen wir den Einfluß des Deuteriums auf die Geschwindigkeiten der verschiedenen Teilreaktionen betrachten. Die Beteiligung von schwerem Wasser sei durch den Index D, die Beteiligung von schwerem Aceton durch den Index d an der betreffenden Geschwindigkeitskonstanten angedeutet, $k^{D,d}$ möge also die Bruttogeschwindigkeit der Bromierung von schwerem Aceton in schwerem Wasser bedeuten, k^d die der Bromierung von schwerem Aceton in leichtem Wasser usw. Über die nun auftretenden verschiedenen Teilgeschwindigkeiten können wir ohne besondere Annahmen folgende Aussagen machen:

1. Der Übergang des Protons aus dem H_3O^+-Ion an den Sauerstoff des Acetons wird nicht wesentlich dadurch beeinflußt, ob in der benachbarten Methylgruppe leichter oder schwerer Wasserstoff sitzt, d. h. $k_1 \approx k^d$. Ebenso gilt natürlich $k_1^D \approx k_1^{D,d}$.

2. Dasselbe wird auch für die Rückreaktion gelten. Also $k_2 \approx k_2^d$ und $k_2^D \approx k_2^{D,d}$.

3. Die Loslösung eines Protons aus H_3O^+ wird leichter erfolgen als die Loslösung eines Deuterons aus D_3O^+, d. h. $k_1 > k_1^D$ und $k_1^d > k_1^{D,d}$.

4. Für die zugehörigen Rückreaktionen, die Loslösung einmal des Protons, einmal des Deuterons vom Ketonsauerstoff, folgt entsprechend $k_2 > k_2^D$ und $k_2^d > k_2^{D,d}$.

5. Der Übergang von II nach III besteht in der Loslösung eines Protons bzw. Deuterons vom Kohlenstoff und wir können für diesen Fall das Verhältnis Protolysengeschwindigkeit zu Deuterolysengeschwindigkeit bei gleichen Protonen- bzw. Deuteronenakzeptoren ungefähr angeben. Bei der Basenkatalyse der Nitromethanisomerisierung wurden bei 25° C für dieses Geschwindigkeitsverhältnis Werte zwischen 5·2 und 7 gefunden, je nach Wahl des als Akzeptor wirksamen Säureanions[1]), bei der Basenkatalyse der Enolisierung eines schweren Wasserstoff enthaltenden Ketons der Wert 4·4[2]), bei der Basenkatalyse der Nitroäthanisomerisierung, wobei der Akzeptor ein OD^--Ion ist, der ungefähre Wert 10[3]). Im Mittel ergibt sich also aus diesen Versuchen, bei denen man mit ziemlicher Sicherheit sagen kann, daß nur die Loslösung des Protons bzw. Deuterons geschwindigkeitsbestimmend ist, für $k_3 : k_3^d = k_3^D : k_3^{D,d}$ ein Wert 6 oder 7.

Wir wollen nun sehen, was man aus den Aussagen 1 bis 5 für die Reaktion entnehmen kann. Wenn wir zunächst von der PEDERSENschen Überlegung, daß k_3 klein gegen k_2 und also das Gleichgewicht zwischen Aceton und Wasserstoffion eingestellt ist, noch keinen Gebrauch machen, müssen wir für die Bruttogeschwindigkeit den allgemeinen Ausdruck $k = k_1 \cdot k_3/(k_2 + k_3)$ ansetzen. Experimentell wurde gefunden, daß die Bromierung von schwerem Aceton immer etwa 7·7mal langsamer verläuft als die Bromierung von leichtem Aceton, wenn der D_2O-Gehalt des Wassers gleich ist. Für diesen Fall soll aber $k_1 \approx k_1^d$ und $k_2 \approx k_2^d$ sein, dagegen $k_3 \approx 7\,k_3^d$. Diese Forderungen sind aber mit dem Befund $k/k^d = 7{\cdot}7$ nur vereinbar, wenn k_2 groß gegen k_3 ist. Wir können dann $k = (k_1/k_2) \cdot k_3$ schreiben und finden somit die Einstellung des Gleichgewichts bestätigt.

Wir vergleichen jetzt die Bromierung desselben (z. B. leichten) Acetons in H_2O und D_2O. Die Erhöhung der Bruttogeschwindigkeit

[1]) REITZ, O., loc. cit. [2]) WILSON, C. L., J. chem. Soc. London **1936**, 1550.
[3]) WYNNE-JONES, W. F. K., J. chem. Physics **2** (1934) 381.

in schwerem Wasser scheint auf eine Erhöhung der Komplexkonzentration hinzudeuten, da in diesem Falle k_3 vermutlich nur wenig geändert, vielleicht ebenfalls schwach erhöht sein wird.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom D_2O-Gehalt des Wassers muß nach dem PEDERSENschen Reaktionsschema, da sich ein Gleichgewicht zwischen Wasserstoffionen und Keton ausbildet, im wesentlichen durch das Verhältnis H^+-Ionen zu D^+-Ionen in H_2O-D_2O-Gemischen bestimmt sein. Die Abhängigkeit ist in der Tat qualitativ die gleiche wie bei anderen durch Wasserstoffionen katalysierten Reaktionen, nämlich der Rohrzuckerinversion[1]), dem Diazoessigesterzerfall[2]) und der Acetalspaltung[3]), und zeigt, daß bei niedrigem D_2O-Gehalt zunächst der Einfluß des Protons überwiegend bleibt. Quantitative Übereinstimmung mit der Protonen- bzw. Deuteronenaktivität, wie sie aus der Dissoziationskonstante von Ameisensäure[3]), der Leitfähigkeit von Essigsäure[4]) und dem Verteilungskoeffizienten von Pikrinsäure zwischen Benzol und Wasser[5]) abgeleitet werden konnte, besteht indessen nicht. Die Krümmung der Kurve ist vielmehr schwächer, als nach diesen Versuchen zu erwarten wäre. Eine ähnliche Abweichung wurde aber auch bei der Rohrzuckerinversion gefunden, was darauf hinzudeuten scheint, daß neben der Protonen- bzw. Deuteronenaktivität noch andere Faktoren auf die Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom D_2O-Gehalt des Wassers von Einfluß sein können[6]).

Die vorliegenden Untersuchungen wurden durch Herrn Prof. Dr. K. F. BONHOEFFER angeregt, dem ich auch für häufige fördernde Diskussionen während ihres Fortgangs zu Dank verpflichtet bin. An dieser Stelle sei ferner auch der „Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichtes" gedankt, welche die Durchführung der Arbeit durch Gewährung eines Stipendiums unterstützte.

[1]) GROSS, P., STEINER, H. und SÜSS, H., Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 883. [2]) GROSS, P., STEINER, H. und KRAUSS, F., Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 877. [3]) ORR, H. J. C. und BUTLER, J. A. V., J. chem. Soc. London 1937, 330. [4]) LAMER, V. K. und CHITTUM, J. P., J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1642. [5]) GROSS, P. und WISCHIN, A., Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 879. [6]) Siehe auch Anm. 1, S. 141, der nachstehenden Arbeit.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bemerkungen zum Mechanismus der Wasserstoffionenkatalyse.

Von

K. F. Bonhoeffer und O. Reitz.

(Eingegangen am 26. 4. 37.)

Allen Reaktionen, welche Wasserstoffionenkatalyse zeigen, ist bekanntlich gemeinsam, daß die an ihnen beteiligten Verbindungen Sauerstoff- oder Stickstoffatome (oder auch doppelt gebundene Kohlenstoffatome) enthalten und dadurch eine Tendenz zur Anlagerung von Wasserstoffionen unter Bildung von Oxonium- bzw. Ammonium- bzw. analoger Verbindungen besitzen. Über die Basenstärke dieser Verbindungen, d. h. die Affinität, mit der das Proton in ihnen festgehalten wird, kann man nur ausnahmsweise ungefähre quantitative Angaben machen.

Die Frage, ob im Verlauf der Wasserstoffionenkatalyse ein Anlagerungsgleichgewicht Zeit zur Einstellung hat, ist schon öfter diskutiert worden. Es wurde bisher verschiedentlich übersehen, daß die Möglichkeit hierzu, zunächst rein formal, nicht nur bei spezifischer H^+-Ionenkatalyse, sondern auch bei allgemeiner Säurekatalyse besteht. Das Vorliegen spezifischer H^+-Ionenkatalyse ist also kein Hinweis für eine Vorgleichgewichtsausbildung.

Ein vielleicht brauchbares Kriterium liefert dagegen das Verhalten der Reaktionen in schwerem Wasser. Zum mindesten als Arbeitshypothese kann man annehmen, daß bei den Reaktionen, die in D_2O schneller als in H_2O verlaufen, ein Vorgleichgewicht sich einstellt, nicht aber bei den durch D_2O verlangsamten Reaktionen. Da bis auf die Mutarotation der Glucose alle bisher darauf untersuchten Säurekatalysen in schwerem Wasser beschleunigt werden, sollte in allen diesen Fällen die Einstellung eines Vorgleichgewichts angenommen werden. Es zeigt sich, daß der spezielle Mechanismus der einzelnen Säurekatalysen (Esterverseifungen, Halbacetalspaltung, Keto-Enolumlagerung) von einem einheitlichen Standpunkt erörtert werden kann, und daß diese Diskussion die Ausnahmestellung der Mutarotation unter den bisher studierten Katalysen verständlich macht.

Die vorangehende Arbeit gibt uns Veranlassung, etwas ausführlicher auf die Vorgänge bei der Wasserstoffionenkatalyse im allgemeinen einzugehen. Das Bild, das man sich auf Grund des heutigen experimentellen Materials über den Mechanismus dieser Prozesse machen kann, ist in seinen qualitativen Zügen schon ziemlich festgelegt. Wir wollen davon im folgenden zunächst eine kurze Darstellung zu geben suchen.

1. Die wichtigsten und bestuntersuchten Reaktionen, die von Wasserstoffionen katalysiert werden, sind die Hydrolysen von Estern (einschließlich Laktonen und Orthoestern), Acetalen (einschließlich Glucosiden und Di- bzw. Polysacchariden), Äthern und Säureanhy-

driden, Säureamiden, die Spaltung von Halbacetalen (wobei an die Oxo-Cyclotautomerie der Hexosen gedacht ist), die Keto-Enol-Tautomerien und ähnliche Prozesse, die N_2-Abspaltung aus Diazoessigester. Allen diesen Verbindungen ist gemeinsam, daß sie sauerstoff- oder stickstoffhaltig sind, und der Ausgangspunkt der Theorie ist der, daß dieser Sauerstoff oder Stickstoff eine Tendenz, Wasserstoffionen anzulagern, besitzt. Haben wir also eine Verbindung vom Typus $\begin{bmatrix} R_1 & \\ & N R_3 \\ R_2 & \end{bmatrix}$ vor uns, wobei die R irgendwelche einwertigen Radikale oder auch Wasserstoff bedeuten sollen, also R_1 z. B. CH_3CO, R_2 und R_4 Wasserstoff (Acetamid), so bildet sich bei Angebot von genügend viel Wasserstoffionen durch Anlagerung eine gewisse Menge von substituierten Ammoniumionen $\begin{bmatrix} R_1 & & H \\ & N & \\ R_2 & & R_3 \end{bmatrix}^+$ aus, ebenso wie sich etwa aus R_1OR_2 analoge Oxoniumverbindungen $\begin{bmatrix} R_1 & & R_2 \\ & O & \\ & H & \end{bmatrix}^+$ bilden. Ganz Entsprechendes geht an der Carbonylgruppe bei Aldehyden und Ketonen und natürlich auch bei Säuren und deren Abkömmlingen vor sich oder am Diazo-Stickstoff, wenn wir uns auf die oben genannten Reaktionen beschränken. Es ist übrigens zu bemerken, daß auch die Anlagerung von Wasserstoffionen an Kohlenstoff zu berücksichtigen ist, und zwar dann, wenn eine Doppelbindung vorliegt. Bei den Ketisierungsprozessen z. B. scheint dies der maßgebliche Vorgang zu sein.

Über die Affinität, mit der das Wasserstoffion an den genannten Verbindungen gehalten wird, haben wir in den meisten Fällen keine quantitativen Kenntnisse. Hierzu müßten wir die „Basenstärke" der Stoffe kennen, über die wir nur ausnahmsweise orientiert sind. Im oben genannten Fall des Acetamids ist die Basenstärke $K_B = \frac{[\text{Acetammonium}^+]}{[\text{Acetamid}]\cdot[H^+]}$ schon vor längerer Zeit gemessen worden und beträgt nach neueren Messungen von EULER und OELANDER[1]) in hinreichender Übereinstimmung damit 0·29 bis 0·44. D. h. in 0·1 norm. Salzsäure ist etwa 3% bis 4% des Acetamids in Form des Acetammoniumions vorhanden. (Die Ionen mit Protonenanlagerung am Carboxyl sind daneben sicher zu vernachlässigen.) Im

[1]) v. EULER, H. und OELANDER, A., Z. physik. Chem. **131** (1928) 106.

allgemeinen ist aber die Konzentration der Substrationen wesentlich niedriger. So wurde von HAMMET und Mitarbeitern durch Ionisationsmessungen in Schwefelsäure-Wassergemischen K_B von Acetophenon (analog definiert wie oben) zu 10^{-6} bestimmt[1]), d. h. in 0·1 norm. Salzsäure hat größenordnungsmäßig nur der zehnmillionste Teil des Acetophenons ein Proton angelagert. Über die Anlagerungstendenz von Alkoholmolekülen läßt sich aus den Messungen der Veresterungsgeschwindigkeit in Alkohol mit geringem Wassergehalt mit einiger Wahrscheinlichkeit ableiten, daß etwa der hunderttausendste Teil der Alkoholmoleküle in 0·1 norm. wässeriger *HCl*-Lösung ein Proton trägt[2]).

Manchmal ist es möglich, wenigstens qualitativ die Basenstärke verschiedener Stoffe zu vergleichen, wenn man auch die absoluten Werte nicht kennt. Der Einfluß verschiedener Substituenten auf die Basenstärke (Protonenaffinität) K_B der Ammoniakderivate und der Anionen von Alkoholen und organischen Säuren ist in neuerer Zeit besonders von MACINNES[3]) und HIXON und JOHNS[4]) studiert worden; da sich in den drei Fällen die gleichen Reihen ergeben, ist die Übertragung auf die Basenstärke der Verbindungen vom Typ R_1OR_2, also auf die Tendenz zur Oxoniumbildung, naheliegend. Es ergibt sich so z. B., daß die Basenstärke in der Reihe Äther, Ester, Säureanhydrid fällt, worauf schon vor längerer Zeit SKRABAL aufmerksam gemacht hat. Oder daß im Falle des oben erwähnten Acetophenons die para-Halogen- oder Nitro-substituierten Abkömmlinge eine geringere Basenstärke besitzen.

2. Es ist nun häufig die Frage diskutiert worden, ob im Verlauf der Wasserstoffionenkatalyse dieser besprochene Gleichgewichtszustand Zeit zur Einstellung hat. So ist in letzter Zeit verschiedentlich die Ansicht geäußert worden[5]), der Unterschied zwischen spezifischer Wasserstoffionenkatalyse und allgemeiner Säurekatalyse beruhe darauf, daß nur im ersten Falle sich ein Gleichgewicht zwischen

[1]) FLEXSER, L. A., HAMMET, L. P. und DINGWALL, A., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 2103. [2]) GOLDSCHMIDT, H., Z. physik. Chem. **89** (1914) 129. BJERRUM, N. und LARSSON, E., Z. physik. Chem. **127** (1927) 358. [3]) MACINNES, D. A., J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 2587. [4]) HIXON, R. M. und JOHNS, J. B., J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 1786. [5]) BONHOEFFER, K. F., Z. Elektrochem. **42** (1936) 584. GROSS, P., STEINER, H. und SUESS, H., Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 883. HORNEL, J. C. und BUTLER, J. A. V., J. chem. Soc. London **1936**, 1361. ORR, W. J. C. und BUTLER, J. A. V. (welche sich dabei auf WYNNE-JONES und PEDERSEN berufen), J. chem. Soc. London **1937**, 330.

Substrat und Wasserstoffion unter Bildung eines Anlagerungskomplexes, dessen Konzentration für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend sei, einstelle, während bei allgemeiner Säurekatalyse dieser Komplex, noch bevor das Gleichgewicht erreicht sei, bereits weiterreagiere. Diese Auffassung läßt sich aber, wie man in Durchführung von Überlegungen PEDERSENS[1]) einsehen kann, nicht aufrechterhalten. Auch bei allgemeiner Säurekatalyse kann durchaus ein Gleichgewicht zwischen Wasserstoffionen und Substrat eingestellt sein. Dies soll an Hand folgender kurzer Rechnung gezeigt werden.

Wir schreiben das Reaktionsschema in der Form

$$R + H_3O^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} RH^+ + H_2O \overset{k_3}{\rightarrow} J + H_3O^+.$$

Die Konzentration von RH^+ ist allerdings im Gleichgewicht festgelegt durch

$$K = k_1/k_2 = (RH^+)/(R)(H_3O^+),$$

und mithin nur abhängig von der H^+-Ionenkonzentration, so daß dann die Gegenwart irgendeiner weiteren Säure HB (z. B. undissoziierter Essigsäure) ohne Einfluß auf (RH^+) ist. Die Bruttogeschwindigkeit der Reaktion

$$v = k_3 \cdot (RH^+)$$

wird aber trotzdem durch die Gegenwart dieser Säure geändert, denn neben die Reaktion

$$RH^+ + H_2O \overset{k_3}{\rightarrow} J + H_3O^+$$

tritt jetzt noch die Reaktion

$$RH^+ + B^- \overset{k_{3,B^-}}{\longrightarrow} J + HB,$$

welche eine allgemeine Basenkatalyse darstellt, wie PEDERSEN schon angibt. Die veränderte Reaktionsgeschwindigkeit ist jetzt

$$\begin{aligned} v' &= (RH^+)\{k_3 + k_{3,B^-} \cdot (B^-)\} \\ &= K \cdot (R)\{k_3 \cdot (H_3O^+) + k_{3,B^-} \cdot (B^-)(H_3O^+)\} \\ &= K \cdot (R)\{k_3 \cdot (H_3O^+) + k_{3,B^-} \cdot K_{HB} \cdot (HB)\}. \end{aligned}$$

Die Bruttogeschwindigkeit ist also in der Tat, wie beobachtet wird, proportional den Konzentrationen aller anwesenden Säuren. Für die verschiedenen k_3, die Katalysenkonstanten einer durch Basen katalysierten Reaktion, muß die BRÖNSTEDsche Beziehung gelten

$$k_{3,B^-} = g \cdot K_{B^-}^{\beta} \quad \text{mit} \quad 0 < \beta < 1.$$

Da die Basenstärke K_B gleich der reziproken Säurestärke $1/K_{HB}$ ist, folgt hieraus für die scheinbare katalytische Wirksamkeit einer Säure HB

$$k_{3,B^-} \cdot K_{HB} = g \cdot K_{HB} \cdot K_{B^-}^{\beta} = g \cdot K_{HB}^{1-\beta} = g \cdot K_{HB}^{\alpha} \quad \text{mit} \quad 0 < \alpha < 1,$$

[1]) PEDERSEN, K. J., J. physic. Chem. **38** (1934) 581.

d. h. ebenfalls die BRÖNSTEDsche Beziehung. Je schwächer die zugesetzte Säure HB ist, um so größer ist zwar die Protonenaffinität ihres Anions B^- und um so größer ist damit k_{3,B^-}, aber um so kleiner ist auch die Konzentration des dissoziierten Anteils (B^-), so daß dadurch das größere k_{3,B^-} überkompensiert werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, daß eine schwächere Säure, obwohl in Wirklichkeit ihr Anion als stärkere Base wirksam ist, die Reaktion dennoch weniger gut katalysiert als eine stärkere Säure. Das Vorliegen allgemeiner Säurekatalyse oder spezifischer H^+-Ionenkatalyse bietet also kein Kriterium dafür, ob sich ein Vorgleichgewicht einstellt oder nicht. Die in der vorangehenden Arbeit untersuchte Bromierung des Acetons kann danach durchaus unter Bildung eines Vorgleichgewichts verlaufen.

3. Ein anderes Kriterium sollte nun in Folgendem liegen. Die Untersuchungen über die Wasserstoffionenkatalyse in schwerem Wasser hatten ergeben, daß die Reaktionen in diesem Medium ebensowohl schneller wie langsamer als in leichtem Wasser verlaufen können. Man nahm nun an, daß sich bei den Reaktionen, die eine Geschwindigkeitserhöhung zeigen, ein Vorgleichgewicht einstellt, bei denen aber, welche in schwerem Wasser langsamer verlaufen, die Ausbildung des Vorgleichgewichts durch schnelle Weiterreaktion gestört wird. Diese Annahme ergibt sich als eine natürliche Konsequenz aus dem obigen Reaktionsschema. Seine Geschwindigkeitskonstante lautet nämlich $k = k_1 \cdot \frac{k_3}{k_2 + k_3}$. Man kann dann die Geschwindigkeitserhöhung in schwerem Wasser einfach deuten, wenn man $k_2 \gg k_3$ ansetzt, wodurch sich die Gleichung auf $k = (k_1/k_2) \cdot k_3 = K \cdot k_3$ (Vorgleichgewichtsfall) reduziert, und wenn man weiterhin fordert, daß $K_{D_2O} > K_{H_2O}$ ist. Man hat dabei den Vorteil, die Reaktionsgeschwindigkeitserhöhung erklären zu können, ohne für eine Elementarreaktion (k_1, k_2, k_3) eine Geschwindigkeitserhöhung in schwerem Wasser annehmen zu müssen, und sieht gleichzeitig, wie im anderen Grenzfalle $k_3 \gg k_2$ eine Verlangsamung der Bruttoreaktion eintreten kann, da sich dann die Gleichung auf $k = k_1$ reduziert und die beobachtete Verlangsamung der Reaktion direkt die langsamere Deuteronenübertragung an das Substrat bedeuten würde. Die Auffassung, daß Reaktionsgeschwindigkeitserhöhungen in schwerem Wasser durch Erhöhung der Konzentration des intermediären Substrat-Katalysatorkomplexes erklärt werden können, hat sich im Bereich

der enzymatischen Reaktionen experimentell prüfen und bestätigen lassen[1]).

Zu der Forderung, daß K_{D_2O} größer als K_{H_2O} sein soll, ist folgendes zu bemerken: Es handelt sich hierbei um die Basizitätskonstanten der Substrate, von denen bereits im einleitenden Teile gesagt wurde, daß sie in den meisten Fällen unbekannt sind. Soweit bisher Basenstärken in schwerem und leichtem Wasser gemessen worden sind, ist stets $K_{D_2O} > K_{H_2O}$ gefunden worden, und zwar ist das Verhältnis K_{D_2O}/K_{H_2O}, wie SCHWARZENBACH[2]) betont, im wesentlichen nur abhängig vom Typus der untersuchten Base und nicht von ihrer Stärke. Z. B. beträgt für verschiedene Amine dieses Verhältnis etwa 3 (gemessen an Ammoniak, Anilin, Trimethylamin, deren Dissoziationskonstanten in einem Bereich von über 5 Zehnerpotenzen liegen). Würde diese Beziehung allgemein über einen noch größeren Bereich gelten, so könnte man ohne Gefahr auf die Verhältnisse bei den hier betrachteten Substraten Rückschlüsse ziehen. Das einzige Bedenken gegen diese Extrapolation liegt in einer Theorie von HALPERN[3]), welche den Einfluß von D_2O auf die Basenstärke behandelt und welche voraussagt, daß bei Basen, die schwächer als Wasser sind, $K_{D_2O} < K_{H_2O}$ werden soll. Diese Theorie, welche voraussetzt, daß der ganze Unterschied in der Basenstärke hervorgerufen wird durch den Unterschied in den Nullpunktsenergien der Schwingung des Protons und des Deuterons gegen die Base in einem idealisierten Modell, gibt aber schon in dem experimentell zugänglichen Bereich die Verhältnisse nicht richtig wieder, wie von HORNEL und BUTLER[4]) sowie von SCHWARZENBACH[5]) gezeigt wurde. WIRTZ hat kürzlich darauf aufmerksam gemacht[6]), daß zur theoretischen Behandlung eine viel weiter ins einzelne gehende Betrachtung der Bewegungsmöglichkeiten des gebundenen Protons notwendig und möglich ist, und daß vielleicht eine solche Betrachtung, zum mindesten in speziellen Fällen, die Beziehung $K_{D_2O} > K_{H_2O}$ erklären kann.

Wenn man diese Beziehung als gültig annimmt, so folgt daraus die Arbeitshypothese, daß sich bei Reaktionen, die in schwerem

---

[1]) SALZER, F. und BONHOEFFER, K. F., Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 304. [2]) SCHWARZENBACH, G., EPPRECHT, A. und ERLENMEYER, H., Helv. chim. Acta **19** (1936) 1292. [3]) HALPERN, O., J. chem. Physics **3** (1935) 456. [4]) HORNEL, J. C. und BUTLER, J. A. V., J. chem. Soc. London **1936**, 1361. [5]) SCHWARZENBACH, loc. cit. [6]) WIRTZ, K., Diskussionsbemerkung zu einem Vortrag von O. REITZ auf der Tagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 1937 in Graz. (Erscheint demnächst in Z. Elektrochem.)

Wasser beschleunigt werden, ein Vorgleichgewicht einstellt. Da alle bisher darauf untersuchten Säurekatalysen mit Ausnahme der Mutarotation der Glucose in schwerem Wasser schneller verliefen als in leichtem, würde man zu schließen haben, daß es nur im Reaktionsverlauf der Mutarotation nicht zur Ausbildung eines Vorgleichgewichtes kommt[1]). Hierfür sprechen auch die im folgenden angestellten ganz andersartigen Überlegungen.

---

[1]) Als weiteres Kriterium für die Ausbildung eines Vorgleichgewichts wurde schließlich noch ein Zusammenhang mit der Krümmung der Kurve, welche die Geschwindigkeit einer Reaktion in Abhängigkeit vom (variablen) D_2O-Gehalt des Wassers wiedergibt, in der folgenden Form ausgesprochen: Wenn ein Vorgleichgewicht vorliegt, muß sich diese Krümmung aus der thermodynamischen Protonen- bzw. Deuteronenaktivität ableiten lassen, welche aus anderen Gleichgewichten, z. B. der Dissoziation von schwachen Säuren in H_2O-D_2O-Gemischen, experimentell bestimmbar ist (Orr, W. J. C. und Butler, J. A. V., J. chem. Soc. London **1937**, 330). Dieses Kriterium bedarf jedoch sicher einiger Einschränkungen, wenn man auch bei seiner Anwendung ebenfalls dazu geführt würde, bei der Mutarotation kein Vorgleichgewicht anzunehmen. Bezeichnet h bzw. d die Protonen- bzw. Deuteronenaktivität, n den Molenbruch des schweren Wassers, so soll der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Protonen- bzw. Deuteronenaktivität gegeben sein durch

$$k(n)/k(0) = \frac{1}{h+d} \cdot [h + k(1)/k(0) \cdot d].$$

Zur Ableitung dieser Beziehung wird die ausdrückliche Voraussetzung gemacht, daß die Zerfallsgeschwindigkeit des Komplexes k_3 unabhängig vom D_2O-Gehalt des Wassers sei. Diese Forderung wird aber nur in besonders einfachen Fällen erfüllt sein. Bei vielen Reaktionen, z. B. der Acetonbromierung, ist k_3 die Geschwindigkeit, mit der ein Proton aus dem Komplex an ein Wassermolekül übergeht, welche aber sehr wohl davon abhängen kann, ob das betreffende Wassermolekül ein H_2O-, HDO- oder D_2O-Molekül ist. Beim Aceton könnte die Abweichung der Krümmung von dem nach obiger Gleichung geforderten Verlauf also durch ein nichtkonstantes k_3 erklärt werden, ebenso auch bei der Rohrzuckerinversion, bei der ähnliches beobachtet wurde (Gross, P., Steiner, H. und Suess, H., Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 889). Eine lineare Abhängigkeit $k_3(n) = k_3(0) \cdot (1 + \gamma \cdot n)$ würde in obiger Gleichung ein Zusatzglied

$$\frac{1}{h+d} \cdot \left(\gamma \cdot n \cdot h - \frac{1-n}{1+\gamma} \cdot d \cdot k(1)/k(0)\right)$$

liefern und Größe und Vorzeichen der beobachteten Abweichungen verständlich machen.

Schließlich läßt sich dieselbe Gleichung auch für Reaktionen ohne Vorgleichgewicht ableiten, wenn man bei diesen eine entsprechende Voraussetzung macht, nämlich daß für die nunmehr geschwindigkeitsbestimmende Übertragung eines Protons und die Übertragung eines Deuterons auf das Substrat zwei Konstanten

4. Wir wollen versuchen, aus dem mutmaßlichen Mechanismus der säurekatalysierten Reaktion einen Rückschluß auf die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten k_1, k_2, k_3 zu ziehen. Bei k_1 und k_2 handelt es sich um Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen, die in einer Protonenübertragung bestehen. Da die Protonenaffinität der untersuchten Substrate meist kleiner als die des Wassers ist, wird man es bei der Reaktion (k_1) im allgemeinen mit einer endothermen Reaktion zu tun haben und muß mindestens mit einer Aktivierungsenergie von der Größe der Endothermität rechnen, d. h. bis zur Größenordnung von etwa 10 kcal. Die Protonenübertragung wird also in dieser Richtung lange nicht bei jedem „Stoß" erfolgen können. Für die Frage, ob sich ein Vorgleichgewicht ausbildet, ist aber nicht die Größe von k_1, sondern ausschließlich die von k_2, und zwar ihr Verhältnis zu k_3 wesentlich. Die Rückreaktion (k_2) ist aber exotherm, sie braucht aus diesem Grunde keine Aktivierungsenergie zu besitzen. Man kann erwarten, daß ihre Aktivierungswärme zum mindesten sehr klein ist. Erstens spricht dafür die experimentelle Tatsache, daß die Neutralisationsprozesse selbst von schwachen Säuren (wie die Neutralisation von Essigsäure mit Ammoniak) unmeßbar schnell verlaufen, so lange es sich nur um die Übertragung von Protonen zwischen Sauerstoff- und Stickstoffatomen handelt (Säuren vom Typ $[R_1R_2OH]^+$, ROH, $[NR_1R_2R_3H]^+$, Basen vom Typ R_1OR_2, $[RO]^-$, $NR_1R_2R_3$, wobei an Stelle von R auch H gesetzt werden kann); zweitens ergibt sich dies aus der heutigen Vorstellung von der sogenannten „Wasserstoffbindung". Nach dieser Vorstellung kann man z. B. im Wasser die einzelnen Wasserstoffatome gar nicht bestimmten Sauerstoffatomen zuordnen, sondern es finden dauernd mit einer Geschwindigkeit, die von der Größenordnung des Elektronenumlaufs ist, Umlagerungen der Elektronenkonfiguration über Bereiche, die viele Wassermoleküle umfassen, statt, die ein bestimmtes herausgegriffenes Proton einmal in den einen, einmal in den anderen Molekülverband einbeziehen, ohne daß es dabei wesentlich seine Stellung wechselt. Überträgt man eine solche Vorstellung sinngemäß auf die oben genannten Verbindungstypen, so wird es auch hier zwischen Nachbarmolekülen mindestens bestimmte Lagen geben, in denen eine

---

k_1^h und k_1^d existieren, welche ebenfalls nicht weiter vom Medium, d. h. dem D_2O-Gehalt abhängen. Man wird also auch aus der Krümmung der Kurve nicht ohne weiteres Schlüsse auf die Reaktion ziehen können.

solche „Wasserstoffbindung“ besteht. In diesem Falle hat dann das Proton keinen „Potentialwall“ mehr zu überschreiten. Dagegen ist bei dem Übergang von Protonen aus Kohlenstoffbindung stets mit einer höheren Aktivierungsenergie zu rechnen. Im Einklang mit diesen Vorstellungen stehen die Erfahrungen, die man über die Austauschgeschwindigkeit zwischen D- und H-Atomen in schwerem Wasser und organischen Verbindungen gemacht hat, bei welchen die an Sauerstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome sofort in Austausch treten, während die an Kohlenstoff gebundenen nur schwierig und in besonderen Fällen abgelöst werden (siehe auch vorangehende Arbeit). Solange keine Protonenanlagerung an Kohlenstoff in Frage kommt, muß man also annehmen, daß die Rückreaktion bei jedem „Stoß“ geeigneter sterischer Konfiguration praktisch ohne oder mit sehr kleiner Aktivierungswärme verläuft. Es handelt sich also für uns darum, diese schnelle Reaktion mit der Reaktion (k_3) zu vergleichen.

5. Betrachten wir zunächst die Hydrolyse eines „Organooxyds“ vom Typ R_1OR_2 (Äther, Ester, Säureanhydrid, Acetal). Es bildet sich zunächst das Oxoniumion $\begin{bmatrix} R_1 & & R_2 \\ & O & \\ & H & \end{bmatrix}^+$. Dieses wird häufig wieder sein Proton an ein Wassermolekül der Umgebung zurückgeben, da dessen Protonenaffinität im allgemeinen größer ist. Da die positive Ladung aber innerhalb des Oxoniumions nicht unbedingt auf das Wasserstoffatom lokalisiert ist, sondern sich gelegentlich auch den Radikalen R_1 und R_2 mitteilt, muß auch für diese eine gewisse Tendenz zur Ablösung vom Sauerstoff bestehen, womit eine Hydrolyse eingeleitet wäre. So wenig aber ein freies Proton abgespalten werden kann, so wenig ein positiv geladenes Radikal. Es hängt das davon ab, wie sich das R^+ gegenüber dem Wasser der Umgebung verhält. Hat es Gelegenheit — was besonders von der geometrischen Anordnung abhängt — mit ihm das Oxoniumion $\begin{bmatrix} R & & H \\ & O & \\ & H & \end{bmatrix}^+$ zu bilden und dann mit weiterem H_2O zu $ROH + H_3O^+$ zu reagieren, so wird auf diese Weise die Hydrolyse bewirkt. Da das Proton wesentlich häufiger als das R^+ an das Wasser abgegeben wird — wenn auch die Wärmetönung für den letzten Prozeß nicht groß ist, so ist sicherlich die Aktivierungsenergie beträchtlich —, so kann sich das Vorgleich-

gewicht der Oxoniumionenbildung ungestört einstellen. Der ganze Vorgang sei an einem Ester veranschaulicht, bei welchem nach Holmberg, Ingold und Hückel[1]) der Acylrest vom Sauerstoff abgespalten wird. Man kann die Reaktion durch die Gleichungen:

$$\text{a)}\quad R_1OR_2 + [H_3O]^+ \rightleftarrows \begin{bmatrix} R_1 & & R_2 \\ & O & \\ & H & \end{bmatrix}^+ + H_2O \quad \text{(Gleichgewicht)}$$

$$\text{b)}\quad \begin{bmatrix} R_1 & & R_2 \\ & O & \\ & H & \end{bmatrix}^+ + \begin{array}{c} OH \\ H \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} R_1O \\ H \end{array} + \begin{bmatrix} R_2 & & H \\ & O & \\ & H & \end{bmatrix}^+ \quad \text{(langsam)}$$

$$\text{c)}\quad \begin{bmatrix} R_2 & & H \\ & O & \\ & H & \end{bmatrix}^+ + H_2O \rightleftarrows R_2OH + [H_3O]^+ \quad \text{(Gleichgewicht)}$$

oder schematisch durch das folgende Bild darstellen:

$$\begin{array}{ccc} & \text{I} & \\ & | & \\ & -C- & \\ H-O & & C=O \\ | & & | \\ H & & O \mid H^+ \\ & & | \\ & -C- & \\ & | & \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ccc} & \text{II} & \\ & | & \\ & -C- & \\ H-O- & & C=O \\ - & & | \\ H^+ & & O-H \\ & & | \\ & -C- & \\ & | & \end{array}$$

Dieser Mechanismus hat durchaus etwas Zwangsläufiges. Form I und II haben annähernd[2]) dieselbe Energie, zwischen ihnen liegt ein Potentialwall, der durch eine Energiezufuhr erfordernde Annäherung des Sauerstoffatoms des Wassermoleküls an das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe überwunden wird.

6. Den Mechanismus der Halbacetalspaltung kann man sich analog vorstellen; es kommen dabei jedoch charakteristische Verschiedenheiten zum Vorschein. Das Schema sieht folgendermaßen aus:

---

[1]) Holmberg, B., Ber. dtsch. chem. Ges. **45** (1912) 2997. Ingold, E. H. und Ingold, C. K., J. chem. Soc. London **1932**, 756. Hückel, W., Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. Bd. 1. 2. Aufl. Leipzig 1934. S. 429.

[2]) Der Unterschied ergibt sich aus der Wärmetönung der Hydrolyse und der Differenz der Protonenaffinitäten zwischen Sauerstoff in $H-O-C$- und $C-O-C$-Bindung.

$$\text{a)}\quad R-O-\overset{\displaystyle R_1}{\underset{\displaystyle \overset{O}{H}}{\dot{\underset{\cdot}{C}}}}\cdot R_2+[H_3O]^+ \rightleftarrows \left[\begin{array}{c} R-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{O}}-\overset{\displaystyle R_1}{\underset{\displaystyle \overset{O}{H}}{C}}\cdot R_2 \end{array}\right]^+ + H_2O$$

$$\text{b)}\quad \left[\begin{array}{c} R-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{O}}-\overset{\displaystyle R_1}{\underset{\displaystyle \overset{O}{H}}{C}}\cdot R_2 \end{array}\right]^+ \rightleftarrows R-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{O}}+\left[\begin{array}{l} R_1 \\ C\cdot R_2 \\ \| \\ O \\ | \\ H \end{array}\right]^+$$

$$\text{c)}\quad \left[\begin{array}{l} R_1 \\ C\cdot R_2 \\ \| \\ O \\ | \\ H \end{array}\right]^+ + H_2O \rightleftarrows \begin{array}{l} R_1 \\ | \\ C-R_2+[H_3O]^+. \\ \| \\ O \end{array}$$

Der Unterschied besteht darin, daß in diesem Falle nicht mit Sicherheit zu sagen ist, ob das gebildete Oxoniumion öfter unter Abspaltung eines Protons das Halbacetal zurückbildet oder nach Prozeß $(\overrightarrow{b})$ zerfällt. Es könnte sogar scheinen, daß der Prozeß $(\overrightarrow{b})$ häufiger ist als die Rückreaktion $(\overleftarrow{a})$, da für ihn kein Wassermolekül in besonderer geometrischer Orientierung wie für die Rückreaktion bei der Protonenabgabe notwendig ist und da die energetischen Unterschiede wohl auch nicht groß sind[1]). Jedenfalls muß man hier mit der Möglichkeit rechnen, daß die Ausbildung des Gleichgewichts durch den schnellen Weiterzerfall des Oxoniumions gestört ist. Im allgemeinen verläuft die Spaltung der Halbacetale so schnell, daß es überhaupt nur in Ausnahmefällen gelingt, diese zu isolieren. Die wichtigsten Fälle sind die Cycloformen der Zucker (innere Halbacetale), deren Ringöffnung nach dem obigen Schema erfolgen sollte und im Falle der Glucose (Mutarotation) von Lowry, Brönsted und Guggenheim eingehend studiert ist.

7. Diese Oxo-Cyclotautomerie hat nun zunächst in formaler Beziehung viel Ähnlichkeit zur Keto-Enoltautomerie, wie man aus folgendem Schema sieht:

---

[1]) Dieser Schluß ergibt sich analog zu dem bei der Organooxydhydrolyse.

$$\begin{array}{cccc} -C-O-H & & -C=O\,|\,H^+ \\ O\,|\,H^+ & \rightleftarrows & O-H \\ \text{Cyclo} & & \text{Oxo} \end{array} \qquad \begin{array}{cccc} C-O-H & & C=O\,|\,H^+ \\ \| & \rightleftarrows & \\ -C\,|\,H^+ & & -C-H \\ \text{Enol} & & \text{Keto} \end{array}$$

Dem entspricht auch eine große Analogie im tatsächlichen Verhalten. Nur ist hier die Kinetik in Richtung der Enolisierung, dort hingegen die Bildung der Oxoform besser untersucht. Als Beispiel können etwa die eingehenden Untersuchungen über die durch Säuren katalysierte Acetonjodierung von LAPWORTH und DAWSON genannt werden. Die Enolisierung beginnt mit der Anlagerung eines Protons an die Carbonylgruppe. Wir werden auch hier wohl annehmen dürfen, daß die Aktivierungsenergie dieses Prozesses nicht wesentlich höher als seine Endothermität ist, da es sich hier ebenfalls um die Bindung an Sauerstoff handelt. Auch hat man dann, wenn in stark saurem Medium, z. B. in konzentrierter Schwefelsäure, die Protonenanlagerung in meßbarem Ausmaße eintritt, stets augenblickliche Einstellung des Gleichgewichts beobachtet. Es ist nun die Frage, ob die Reaktion $(\overrightarrow{b})$ in dem folgenden Gleichungssystem:

$$\text{a)}\quad \underset{\overset{\|}{O}}{R_1\cdot C}\cdot CH_2\cdot R_2 + [H_3O]^+ \rightleftarrows \left[\underset{\overset{\|}{\underset{|}{\overset{}{O}}}}{R_1\cdot C}\cdot CH_2\cdot R_2\right]^+_{\;H} + H_2O$$

$$\text{b)}\quad \left[R_1\cdot \underset{\overset{\|}{O-H}}{C}\cdot CH_2\cdot R_2\right]^+ \rightleftarrows \left[R_1\cdot \underset{OH}{C} = \overset{H}{\underset{H}{C}} - R_2\right]^+$$

$$\text{c)}\quad \left[R_1\cdot \underset{OH}{C} = \overset{H}{\underset{H}{C}} - R_2\right]^+ + H_2O \rightleftarrows R_1\cdot \underset{OH}{C} = CHR_2 + [H_3O]^+$$

schneller erfolgt als die Rückreaktion $(\overleftarrow{a})$. Man könnte zunächst glauben, die Verhältnisse lägen in diesem Falle ganz analog wie bei der Halbacetalbildung, da auch hier für die Weiterreaktion $(\overrightarrow{b})$

im Gegensatz zur Rückreaktion $(\overleftarrow{a})$ kein anderes Molekül erforderlich ist. Indessen ist hier die Reaktion $(\overrightarrow{b})$ wahrscheinlich erheblich endotherm[1]) und hat so zwangsläufig eine Aktivierungswärme. Außerdem aber hat man damit zu rechnen, daß die an $(\overrightarrow{b})$ anschließende Ablösung des Protons vom Kohlenstoff des Enols (Reaktion $(\overrightarrow{c})$) ebenfalls mit einer Aktivierungsenergie verknüpft ist (siehe oben). Da man über den Endzustand von (b) energetisch wenig weiß, ist es schwer zu sagen, ob die Aktivierungsenergie von $(\overrightarrow{b})$ oder $(\overrightarrow{c})$ höher sein wird. Für die Frage, ob sich ein Vorgleichgewicht einstellt, ist dies aber unerheblich; allenfalls würde sich nur die Enolform von (b) auch noch mit im Vorgleichgewicht befinden. Auf jeden Fall handelt es sich bei der Rückreaktion $(\overleftarrow{a})$ um die Abtrennung eines Protons vom Sauerstoff, zum vollständigen Ablauf der Reaktion aber ist die Abtrennung eines Protons vom Kohlenstoff erforderlich, und aus diesem Grunde hat schon Pedersen bei der Acetonenolisierung die Ausbildung eines Vorgleichgewichts wahrscheinlich gemacht.

Im Sinne der voranstehenden Überlegungen zeigt das bisher vorliegende Versuchsmaterial, daß es im allgemeinen (mit wahrscheinlicher Ausnahme der Mutarotation der Glucose) bei Säurekatalysen zur Bildung eines Anlagerungsgleichgewichtes zwischen Substrat und Protonen kommt.

---

[1]) Die Endothermität ergibt sich aus dem größeren Energieinhalt der Enolform und der wahrscheinlich geringeren Protonenaffinität des Äthylenkohlenstoffs verglichen mit dem Carbonylsauerstoff.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der „VAN 'T HOFF-Stiftung" zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „VAN 'T HOFF-Stiftung", gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften liegt, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem 1. März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Festsetzung der Beträge beauftragt ist.

Diese Kommission ist zur Zeit folgendermaßen zusammengesetzt: A. F. HOLLEMAN, Vorsitzender; F. M. JAEGER; A. SMITS; J. P. WIBAUT, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekanntgemacht. Die Betreffenden werden gebeten, einige Exemplare ihrer diesbezüglichen Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, daß diese Untersuchungen mit Unterstützung der „VAN 'T HOFF-Stiftung" ausgeführt worden sind.

Die für das Jahr 1938 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr 1200 holländische Gulden. Bewerbungen sind eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zwecks, zu welchem die Gelder (deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist) benutzt werden sollen, und der Gründe, weshalb die Betreffenden eine Unterstützung beantragen, zu richten an: „Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het VAN 'T HOFF-Fonds", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam. Die Bewerbungen müssen vor dem 1. November 1937 eingelaufen und in lateinischen Buchstaben geschrieben sein. Anträge auf Lebensunterhalt oder auf Bezahlung von etwaigen Mitarbeitern können nicht berücksichtigt werden.

Die Kommission der „VAN 'T HOFF-Stiftung"

A. F. HOLLEMAN, Vorsitzender.

J. P. WIBAUT, Schriftführer.

Bücherschau.

Griffith, R. H., The Mechanism of Contact Catalysis. London: Oxford University Press, Milford. 1936. XI, 208 S. Geb. 15.— sh.

Es muß zunächst gesagt werden, daß neben dem reichen und wertvollen Inhalt dieses Buches den Leser zwei Dinge in Erstaunen setzen: Vor allem der Titel. In einem Buch über den „Mechanismus der Kontaktkatalyse" würden wir all die Arbeiten erwarten, die den Versuch machen, die Elementarvorgänge in der Oberfläche zu trennen und zu analysieren. Die meisten dieser Untersuchungen kommen nun zwar vor, bilden aber keineswegs den Hauptinhalt, sondern sind nur zum Teil in einem eigenen Kapitel über den Mechanismus vereinigt, zum anderen Teil aber anderwärts beiläufig eingestreut. Dies wird mit einem sehr berechtigten, aber hier wohl überspannten Mißtrauen gegen vorschnelle Theorien begründet. Das Gebiet ist wissenschaftlich zu jung, um neben fertigen Theorien auf anregende Arbeitshypothesen verzichten zu können. Der richtige Titel sollte ungefähr heißen: Die Haupttatsachen der Kontaktkatalyse.

Der zweite erstaunliche Punkt ist die Begründung für die Herausgabe: Seit dem Standardwerk von TAYLOR und RIDEAL (das seine Verdienste als erste buchmäßige Zusammenfassung hat) seien zahlreiche wichtige Entdeckungen gemacht worden, die noch in der Originalliteratur verstreut seien. Der deutsche Leser, im Besitz mehrerer Zusammenfassungen, wird dem nicht zustimmen. Hier, wie auch zuweilen innerhalb des Werkes, macht sich eine (im Abnehmen begriffene) Mehrbetonung der angelsächsischen Literatur bemerkbar.

Das Buch, als solches genommen, wird aber jedem, der sich für Katalyse interessiert, viel Neues an Material und Sichtungsarbeit bringen. Ganz besonders gilt dies von zahlreichen guten eigenen Arbeiten des Verfassers und seiner Mitarbeiter, die vielleicht zu wenig bekannt geworden sind. Von großer praktischer Wichtigkeit ist das erste Kapitel „Experimentelle Methoden", das systematisch und kritisch die Herstellung von Kontakten beschreibt. Das Kapitel „Adsorption" legt zuviel Wert auf direkte Adsorptionsmessungen, die sich ja als für die aktive Teilfläche nicht voll maßgeblich erwiesen haben. Das Kapitel „Verstärker und Träger" erscheint dagegen außerordentlich wertvoll, indem es ein gewaltiges, noch nicht zusammengetragenes Tatsachenmaterial der Forschung zur Verfügung stellt. „Hemmung und Vergiftung" werden an klaren Beispielen gut dargestellt. Dasselbe gilt von dem Kapitel „Untersuchung der Kontaktoberfläche", das nur wegen der Mannigfaltigkeit der tatsächlichen Erscheinungen nicht zu eindeutigen Ergebnissen führen kann. In der „Geometrie der Katalysatoroberfläche" finden wir die Lehre von den aktiven Zentren an interessantem und teilweise neuartigem Material klar wiedergegeben. Der nächste Abschnitt „Mechanismus der Katalyse", phänomenologisch wieder sehr reichhaltig, befriedigt aus angegebenen Gründen nur teilweise. Interessant sind die Darlegungen über „Ausarbeitung von Katalysatoren". Man vermißt zwar wieder einige sehr wichtige Untersuchungen, findet aber viele Gesichtspunkte zusammengestellt, die zu der heute ja noch sehr unvollkommenen

Vorhersage einer katalytischen Wirkung einmal werden führen müssen. Ein Autorenregister und ein gutes Sachregister schließen den Band, der die Erscheinungsformen der Katalyse, auch abseits der auswertbaren Schulfälle, gut zusammenstellt und besonders für die forschende Laboratoriumsarbeit ein förderndes Hilfsmittel sein dürfte. *G.-M. Schwab.*

Chemiker-Taschenbuch. 58. Aufl. Berlin: Julius Springer 1937. XV, 1494 S. Figuren, Tabellen, 1 Tafel. Geb. 16.80 RM.

Für das Jahr 1937 ist nicht mehr der Chemiker-Kalender erschienen, sondern an seiner Statt das Chemiker-Taschenbuch. Inhaltlich unterscheidet sich das Chemiker-Taschenbuch hauptsächlich vom Chemiker-Kalender darin, daß das Kalendarium weggefallen ist, und dies war in der Tat wirklich entbehrlich, da es in den meisten Fällen gar nicht benutzt wurde. Diese Kürzung hat eine Reihe von Vorteilen ergeben. Das Chemiker-Taschenbuch konnte einbändig erscheinen, ferner ist es nicht notwendig, jedes Jahr, sondern nur im Bedarfsfall eine Neuauflage erscheinen zu lassen, und außerdem ist es nunmehr möglich, das Werk um einige Mark billiger anzubieten. Da außerdem das Chemiker-Taschenbuch eine Reihe von sachlichen Verbesserungen und Neuerungen aufzuweisen hat, so kann die neue Form dieses wichtigen Hilfsmittels des Chemikers wärmstens begrüßt werden.

P. Harteck.

Hopf, L., Materie und Strahlung. Verständliche Wissenschaft, Bd. XXX. Berlin: Julius Springer 1936. VIII, 162 S. 56 Abb. im Text. Geb. 4.80 RM.

Der Verfasser gibt in diesem Bändchen einen Überblick über die wichtigsten Ergebnisse der modernen Atomistik. Die Darstellung ist durchweg elementar gehalten, insbesondere wird eine eingehende mathematische Vorbildung des Lesers nicht vorausgesetzt. Trotzdem dürfte das Buch für den Laien — und nur für diesen ist es ja bestimmt — keine allzu leichte Lektüre sein.

Th. Förster.

Löwe, F., Atlas der Analysenlinien der wichtigsten Elemente. 2. Aufl. des „Atlas der letzten Linien". Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff. 1936. 37 S. 16 Tafeln. Geb. 10.— RM.

Unter dem neuen Titel „Atlas der Analysenlinien der wichtigsten Elemente" erscheint die zweite Auflage des bewährten „Atlas der letzten Linien" von Dr. F. Löwe. Das Werk enthält auf 16 Tafeln charakteristische Ausschnitte der wichtigsten Linienspektren sowie eine Tabelle der Analysenlinien von 57 Elementen.

Die Neuauflage ist erheblich erweitert und umgestaltet; so sind die Elemente *Er*, *L* und *Y* ausgeschieden und die Linien wichtigerer Elemente wie *Ge*, *B*, *Rb*, *Rh*, *Cs* und Uran neu aufgenommen worden.

Die Tabelle der Analysenlinien umfaßt nicht nur die „letzten Linien", sondern auch andere, analytisch geeignete Linien. Bei ihrer Auswahl schließt sich der Atlas eng an die „Tabellen zur qualitativen Analyse" von W. Gerlach und E. Riedl an, wodurch die gemeinsame Benutzung der Tafeln des Atlas mit dem Tabellenwerk von Gerlach besonders erleichtert wird.

Hervorzuheben ist neben der überaus klaren Wiedergabe der einzelnen Spektren auch die Übersichtlichkeit der Tafeln. Die Spektrenausschnitte sind so gewählt, daß nahezu alle Analysenlinien dargestellt worden sind. Ein wesentliche Bereicherung bedeuten die neu eingefügten Aufnahmen mit dem Kleinspektrographen, besonders die schönen Spektrogramme einiger Stähle.

Das gut ausgestattete Buch kann allen Spektralanalytikern warm empfohlen werden. *W. Schuhknecht.*

Brennecke, E., Fajans, K., Furman, N. H., Lang, R. und Stamm, H., Neuere maßanalytische Methoden. 2. neubearbeitete und erweiterte Aufl., mit einem Vorwort von W. Böttger. Bd. XXXIII der Sammlung: Die chemische Analyse. Herausgegeben von W. Böttger. Stuttgart: Ferdinand Enke 1937. 234 S. 18 Abb. im Text, 20 Tabellen. Geh. 22.— RM., geb. 23.60 RM.

Die 1. Auflage dieser Monographie ist in dieser Zeitschrift (Bd. 173 (1935) S. 392) seinerzeit lebhaft gewürdigt und weiten Kreisen von Fachgenossen wärmstens anempfohlen worden. Daß unter heutigen Büchermarktsverhältnissen nach kaum 2 Jahren bereits eine erweiterte Neuauflage erscheinen konnte, beweist überzeugender als jegliche Empfehlung, welchen tatsächlichen Bedürfnissen das Buch entsprochen und wie ausgezeichnet es die ihm von W. Böttger als Herausgeber gestellte Aufgabe erfüllt hat. So benötigt es auch in seiner neuen Gestalt keiner besonderen Einführung mehr unter den Chemikern. Es hat alle früher hervorgehobenen Vorzüge bewahrt und vermehrt. Die einzelnen schon in der 1. Auflage vertretenen Beiträge sind entsprechend den Fortschritten der letzten 2 Jahre textlich und in den Literaturübersichten ergänzt worden. Als besonders willkommenen Zuwachs wird der Leser den neuen Abschnitt über Oxydationen mittels alkalischer Permanganatlösung (Reduktion von MnO_4' zu MnO_4'') aus der Feder von H. Stamm freudig begrüßen, dem der Vorschlag und die sinnvolle Durcharbeitung dieser schönen und weit verwertbaren, den Titrationen in saurer Lösung vielfach überlegenen Verfahren zu verdanken sind. Mag das vorzügliche kleine Werk in 2. Auflage zu seinen alten viele neue Freunde gewinnen! *Heinrich Menzel.*

Glasstone, S. and Hickling, A., Electrolytic Oxidation and Reduction: Inorganic and organic. London: Chapman and Hall 1935. 25 s.

Nach dem Vorwort der Verfasser soll sich dieses Buch von anderen über den gleichen Gegenstand dadurch unterscheiden, daß es zugleich anorganische und organische Vorgänge behandle und daß es keine bloße Zusammenstellung der bisher durchgeführten elektrochemischen Oxydations-Reduktionsprozesse, sondern ein ernsthafter Versuch zu ihrer theoretischen Durchdringung und Begründung sei.

Soweit in dieser Bemerkung eine Kritik der älteren Buchliteratur liegt, kann sie nicht unwidersprochen bleiben. Beispielsweise besitzen wir in Foersters „Elektrochemie wässriger Lösungen" ein Werk, das in mustergültiger Weise den genannten Ansprüchen gerecht wird. Allerdings ist die letzte Auflage dieses Standardwerkes vor 15 Jahren erschienen, und da in diesem Zeitraum eine nicht geringe Zahl von Arbeiten herausgekommen ist, die teils stofflich-systematische, teils grundsätzlich-theoretische Beiträge zu dem in Rede stehenden Gebiete liefern,

auch mannigfache neuere Patente seiner technischen Auswertung sich widmen, muß eine Neubearbeitung des Gegenstands als sehr erwünscht bezeichnet werden.

Dieser Aufgabe haben sich die Verfasser in vorliegendem Buche mit vollem Erfolge unterzogen. In klarer Gliederung und knapper, präziser Sprache wird auf wenig mehr als 400 Seiten das außerordentlich reichhaltige Material mit erstaunlicher Vollständigkeit besprochen.

Nach einer kurzen Einleitung werden in drei Kapiteln die allgemein-elektrochemischen Grundlagen gegeben: I. Reversible Elektrodenpotentiale (28 S.), II. Polarisation und Überspannung (34 S.), III. Diffusionsphänomene und Elektrolyse (26 S.). Die Behandlung ist leicht verständlich gehalten und beschränkt sich bewußt auf das für den vorliegenden Zweck notwendigste Rüstzeug. Daß in dieser oder jener Einzelheit auch eine andere als die von den Verfassern vertretene Auffassung denkbar erscheint, schränkt die Nützlichkeit dieser theoretischen Kapitel nicht ein.

Der Hauptteil des Buches beschäftigt sich in acht Kapiteln mit allen Zweigen elektrolytischer Oxydationen und Reduktionen, mit alleiniger Ausnahme der Chlor-Alkalielektrolyse, auf deren Einbeziehung verzichtet werden konnte, da sie in Sonderdarstellungen mehrfache Bearbeitung erfahren hat. Die Gliederung des Stoffes ergibt sich aus den Kapitelüberschriften: IV. Reversible anorganische Oxydationen und Reduktionen (64 S.), V. Irreversible organische Reduktionen (63 S.), VI. Irreversible anorganische Reduktionen (25 S.), VII. Polymerisation von Anionen (32 S.), VIII. Oxydation der Fettsäuren und ihrer Salze (39 S.), IX. Irreversible organische Oxydationen (41 S.), X. Irreversible anorganische Oxydationen (31 S.), XI. Anodische Substitutionsreaktionen (21 S.). Innerhalb der einzelnen Kapitel ist durchweg eine stofflich-systematische Anordnung gewählt worden. Die Gefahr einer ermüdenden Aufzählung, die bei solcher Behandlung naheliegt, konnte durch Waltenlassen einer geschickten Kritik und durch immer erneute Hervorhebung leitender Gesichtspunkte auf das glücklichste vermieden werden. Soweit es beim heutigen Stande der Theorie möglich erscheint, ist auf diese Weise das im Vorwort dargelegte Ziel einer theoretischen Durchdringung des gesamten Gegenstandes wirklich erreicht worden.

Daneben erfüllt das Buch vorbildlich die weitere Forderung, die an eine derartige Monographie gestellt werden darf: als Wegweiser zur Originalliteratur zu dienen. Die Literaturangaben sind am Schlusse eines jeden Kapitels zusammengestellt. Insgesamt werden unter mehr als 1100 Nummern schätzungsweise gegen 4000 Zitate gegeben.

Ein zehnseitiges Sachverzeichnis schließt das Buch ab. — Druck und äußere Ausstattung des Buches sind gut. Der Preis erscheint angemessen. *E. Baars.*

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 37. 1200.

Über die Entwässerungsgeschwindigkeit des Manganooxalat-Dihydrats[1]).

Von

M. Volmer und G. Seydel.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 4. 37.)

Zur Klärung des von B. Topley und M. L. Smith gefundenen eigenartigen Verlaufs der Zerfallsgeschwindigkeit des Manganooxalat-Dihydrats wird die Entwässerung erneut bei verschiedenen Wasserdampfdrucken durch Messung der Gewichtsabnahme mittels Mikrowaage verfolgt. Die experimentellen Ergebnisse von Topley und Smith konnten bestätigt und ergänzt werden. Ihre Erklärung mußte jedoch eine grundsätzliche Umgestaltung erfahren. Das Auftreten eines Minimums und eines Maximums in der Geschwindigkeits-Druckkurve rührt her von der Verschiedenartigkeit des Aggregatzustands der neu entstehenden Anhydridphase in den verschiedenen Dampfdruckgebieten. Die Unterschiede konnten thermochemisch und röntgenographisch bestätigt werden.

Den Zerfall des Manganooxalat-Dihydrats zu Anhydrid und Wasserdampf:

$$Mn[COO]_2 \cdot 2H_2O \rightleftarrows Mn[COO]_2 + 2H_2O$$

haben erstmalig B. Topley und M. L. Smith[2]) in Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck untersucht und einen sehr merkwürdigen und überraschenden Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit gefunden. Fig. 1 zeigt das von den Verfassern mitgeteilte Diagramm, das den Verlauf der Zerfallsgeschwindigkeit des Hydrats bei 76° C vom Hochvakuum bis zu 6 mm Wasserdampfdruck darstellt. Die Kurve hat ein scharfes Minimum bei etwa 0·1 mm und ein Maximum bei etwa 1 mm Wasserdampfdruck. Der Sättigungsdruck wird zu 135 mm angegeben.

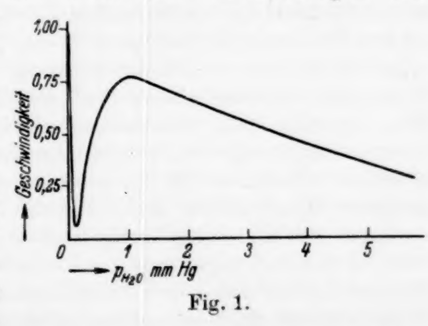


Fig. 1.

[1]) Vorliegende Arbeit wurde am 14. Dezember 1936 von der Fakultät für allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule Berlin als Dissertation angenommen.

[2]) Topley, B. und Smith, M. L., Nature **128** (1931) 302. J. chem. Soc. London **1935**, 321.

Das Verhalten des Salzes hat bisher keine Parallele. Topley und Smith suchen es durch eine spezielle Vorstellung zu erklären, die im folgenden zur Vermeidung von Mißdeutung in wörtlicher Übersetzung der betreffenden Abschnitte beider Arbeiten wiedergegeben ist:

„... Die Reaktion erweist sich experimentell als typische Zwischenschichtreaktion, d. h. sie ist abhängig von der Gegenwart der Anhydridphase. Sie besitzt einen großen Temperaturkoeffizienten, so daß der die Geschwindigkeit bestimmende Prozeß einer großen Aktivierung bedarf, wahrscheinlich in Schwingungsfreiheitsgraden. Unserer Ansicht nach liegen zwei Reaktionsstadien vor:

$$\text{Salzhydrat} \rightleftarrows (\text{Anhydrid} + \text{in der Zwischenschicht adsorbiertes Wasser}) \rightleftarrows \text{Anhydrid} + \text{Wasserdampf}.$$

Die Wassermoleküle im Hydratgitter, die der Anhydridphase benachbart sind, benötigen wegen der Anziehung, die die Ionen auf der anderen Seite der Reaktionsschicht auf sie ausüben, eine kleinere Schwingungsenergie, um aus ihrem Gitter auszutreten. Dies ist der Grund für die Verzögerung der Reaktion bei Abwesenheit der zweiten festen Phase.

Befindet sich Wasserdampf in der Gasphase, so stellt sich, und zwar schnell im Vergleich zu der langsamen chemischen Reaktion, ein Adsorptionsgleichgewicht in der Grenzschicht zwischen den beiden festen Phasen ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird nun kleiner,

a) weil sie die Differenz zweier entgegengesetzter Geschwindigkeiten ist,

b) weil ein Teil der Zwischenschicht durch ständig adsorbierte Moleküle für den Zerfall ausgeschaltet ist.

In dem Maße wie die zweidimensionale Dichte der adsorbierten Moleküle wächst (entsprechend dem jeweiligen Partialdruck), wird ein Zustand erreicht, in dem die Löcher in der Adsorptionsschicht mehr oder weniger von anderen adsorbierten Molekülen umgeben sind. Wir nehmen an, daß diese Löcher den Fortgang der Reaktion viel stärker begünstigen als eine gleich große, nicht in dieser Weise eingeschlossene Fläche, weil die adsorbierten Moleküle durch die unter ihnen liegenden Ionen polarisiert werden, wodurch das Anziehungsfeld des Gitters näher an die Hydratseite der Zwischenschicht herangebracht und damit die Kraftkonstante zwischen dem Hydratwassermolekül und dem Rest seines Gitters herabgesetzt wird, so daß das Molekül in die Reaktionszone hineinschwingt. Wegen des Exponentialfaktors, der für die Möglichkeit ausschlaggebend ist, daß ein Molekül eine für eine bestimmte Amplitude erforderliche Energie aufnimmt, wächst die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Molekül aus dem Hydratgitter löst, sehr stark. Gleichzeitig vermindert die gegenseitige Anziehung der jetzt viel zahlreicher adsorbierten Moleküle, die durch entgegengesetzt geladene Ionen polarisiert sind, die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül dadurch zur Gegenreaktion beiträgt, daß es aus der Adsorptionsschicht zurück ins Gitter wandert. Der kombinierte Effekt läßt die Zerfallsgeschwindigkeit wieder ansteigen. Natürlich muß sie ein Maximum durchschreiten und wieder langsam fallen in dem Maße, wie die Löcher, die die Zerfallsreaktion vermitteln, aufgefüllt werden, und die Zahl der Moleküle, die in der Lage sind, zur Gegenreaktion beizutragen, wächst. Schließlich werden beim Dissoziationsdruck die beiden entgegengesetzten Geschwindigkeiten gleich.“

In der zweiten Arbeit wird folgendes ausgeführt:

„Die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit ist die reine Geschwindigkeit des Austritts von Wassermolekülen in die Gasphase. Wenn sich das dissoziierende Salz in Wasserdampf irgendeiner bestimmten Konzentration befindet, möchten wir annehmen, daß der Wasserdampf im Gleichgewicht steht mit dem an der Oberfläche des fein verteilten, porösen festen Reaktionsprodukts adsorbierten Wasser und daß dieses Gleichgewicht auch in der Reaktionszone besteht. Abgesehen von dem kleinen Anteil des ursprünglichen Gehalts an gebundenem Wasser, der von dem wasserfreien Produkt in Form von adsorbiertem Wasser festgehalten wird, ist die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit einfach die algebraische Summe der verschiedenen Einzelprozesse, die in der Reaktionszone stattfinden. Es ist wahrscheinlich, daß die Kräfte, die die Adsorption bewirken, in erster Linie elektrostatische Kräfte zwischen den Wasserdipolen und den Ionen des festen Anhydrids sind, in zweiter Linie Kräfte zwischen den durch die unterliegenden Ionen polarisierten Dipolen selbst. Wenn die Zahl der Wassermoleküle in der Reaktionszone ausreicht, wird ein ziemlicher Anteil dieser (beweglichen) Moleküle einander benachbarte Stellen besetzen. (Der Anteil an Paaren benachbarter Moleküle wird viel größer sein als die rein zufällige Verteilung zulassen würde, weil zwischen passend geordneten Molekülen eine beträchtliche seitliche Anziehung bestehen wird.) Die chemische Zerfalls- und Rückbildungsreaktion, bei der die Wassermoleküle in der Reaktionszone vom Zustand der chemischen Bindung über einen Energieberg in den Zustand der Adsorption gelangen, wird geregelt durch die Höhe des Berges gegenüber diesen beiden Energietälern. Die Höhe über dem Tal, das dem Zustand der chemischen Bindung im Hydratgitter entspricht, ist nicht nur durch die Natur der Bindung im Hydratgitter, sondern auch durch das Adsorptionspotential am wasserfreien Salz bestimmt, da das Molekül bei Überwindung des Energieberges unter dem Einfluß sowohl einer auf das feste Reaktionsprodukt zu gerichteten als auch einer in Richtung auf das Hydratgitter zurücktreibenden Kraft steht. Wenn die erste von beiden verhältnismäßig einflußreich ist, wie das bei einer Reaktion sein muß, die wie in diesem Fall vom Zwischenschichttyp ist, so muß die Aktivierungsenergie für ein einzelnes Wassermolekül von der Konfiguration der adsorbierten Moleküle in dem benachbarten Teil der Reaktionszone abhängig sein. Die Existenz einer Minimalgeschwindigkeit bei einem bestimmten Wasserdampfdruck, auf die ein Wiederansteigen der Geschwindigkeit bis nahe an den ursprünglichen (Vakuum-)Wert folgt, zeigt an, daß bei einer Geschwindigkeit im Gebiet des Minimums der positive katalytische Effekt mit wachsender Konzentration der Wassermoleküle erheblich stärker als linear ansteigt. Es erscheint plausibel, dies in Zusammenhang zu bringen mit der Änderung der Zahl der nicht von adsorbierten Wassermolekülen besetzten Plätze, welche zwischen den besetzten Stellen in der Reaktionszone liegen. Eine Möglichkeit besteht darin, daß ein unbesetzter Platz, der für ein über den Energieberg dissoziierendes Molekül brauchbar ist, mit einer geringeren Höhe verknüpft ist, wenn das Molekül zwischen zwei (oder mehrere) Moleküle fällt, die derart orientiert sind, daß ihre äußeren Pole das entgegengesetzte Vorzeichen haben wie das austretende Wassermolekül. Bei einer günstigen Konfiguration kann so die Aktivierungswärme mehrere kcal kleiner sein. Gleichzeitig wird das wechselnde Potential entgegengesetzt orientierter Moleküle, die im

Bereich gegenseitiger Anziehung adsorbiert sind, diejenige Aktivierungswärme steigern, die das Molekül vom adsorbierten in den gebundenen Zustand zurückbringt, und damit die Wahrscheinlichkeit für eine Wiedervereinigung herabsetzen. Es scheint nicht abwegig, eine Änderung der Höhe des Energieberges um 4 kcal anzunehmen. Dem würde ein Anwachsen der Wahrscheinlichkeit der Dissoziation über den Energieberg bzw. eine Abnahme der Wahrscheinlichkeit der Gegenreaktion auf das 300fache entsprechen. In dem Maße wie die Reaktionszone eine größere Besetzungsdichte bekommt, wird die Zahl der Stellen, die geeignet sind, ein Molekül aus dem Hydratgitter aufzunehmen, abnehmen, bis schließlich die Geschwindigkeiten von Zersetzung und Kombination gleich werden. Eine quantitative Entwicklung dieser Betrachtung ist nicht möglich, da die Kenntnis der Abstände zwischen den Molekülen und Ionen fehlt[1])."

Diese Deutung kämpft ersichtlich mit der Schwierigkeit, lediglich durch den Einfluß der adsorbierten Wassermoleküle zuerst die Verzögerung, später die Beschleunigung der Wasserabgabe verständlich zu machen. Der anfängliche rapide Abfall wird mit dem Einsetzen der Gegenreaktion und einer räumlichen Behinderung innerhalb der Zwischenschicht erklärt. Dagegen erheben sich Bedenken, weil der Bereich so extrem weit vom Gleichgewicht entfernt liegt, daß die Gegenreaktion sicher zu vernachlässigen ist. Auch von der räumlichen Behinderung möchte man annehmen, daß sie anfänglich geringfügig sei und mit steigendem Wasserdampfdruck zunehmen solle. Zur Erklärung des entgegen diesen beiden hemmenden Einflüssen auftretenden steilen Anstiegs der Reaktionsgeschwindigkeit wird nunmehr eine Begünstigung des Wasseraustritts durch die adsorbierten Moleküle eingeführt, die vorher nicht in Betracht gezogen wurde. Für den zweiten Abfall wird wieder die inzwischen vernachlässigte Gegenreaktion verantwortlich gemacht. Eine sorgfältige Prüfung läßt jedoch auch diesen Teil der Erklärung unbefriedigend erscheinen. Die Reaktion soll beim Sättigungsdruck zum Stillstand kommen. Dieser beträgt nach Angabe der Verfasser bei ihrer Versuchstemperatur 135 mm. Vergleicht man z. B. mit dem Verdampfungsvorgang einer Flüssigkeit, so müßte die Zerfallsgeschwindigkeit vom Maximum bis zum Dissoziationsdruck linear abnehmen (die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Differenz zwischen Sättigungsdruck und tatsächlich herrschendem Druck). Eine geradlinige Verlängerung der dargestellten Kurve schneidet jedoch die p_{H_2O}-Achse schon bei etwa 9 mm. Danach scheint die Reaktion

[1]) Vgl. hierzu auch: TOPLEY, B. und SMITH, M. L., Proc. Roy. Soc. London (A) **134** (1931) 224. TOPLEY, B., Proc. Roy. Soc. London (A) **136** (1932) 413.

bereits ungefähr beim 10. Teil des Sättigungsdruckes praktisch zum Stillstand zu kommen. Es muß daher außer der Gegenreaktion noch eine besondere Hemmung vorhanden sein.

Wir sind der Meinung, daß man zum Verständnis der Kinetik dieser Reaktion wie aller derartiger Umsetzungen der Bildung der neuen festen Phase besondere Aufmerksamkeit schenken muß. Die Energetik der Umsetzung, ihre Wärmetönung und die zugehörigen Gleichgewichtsdrucke, sind durch den Aggregatzustand gegeben, in dem die neue Phase auftritt, und auch die Geschwindigkeit des Prozesses ist in erster Linie bestimmt durch die Bildungsgeschwindigkeit der neuen Phase. Daraus erhellt, daß notwendig die Fragen der Keimbildung und des Kristallwachstums berücksichtigt werden müssen.

Es schien uns daher geboten, die Untersuchung in Rücksicht auf diese Umstände zu ergänzen. Unsere Versuche wurden so eingerichtet, daß die Zersetzung teils mit, teils ohne vorhergehende Aktivierung verfolgt wurde.

Das Manganooxalat-Dihydrat gibt seine beiden Hydratwassermoleküle gleichzeitig ab. Niedrigere Hydrate sind nicht bekannt[1]). Die im Laufe dieser Arbeit angestellten Messungen der Zerfallsgeschwindigkeit gaben ebensowenig wie diejenigen von TOPLEY und SMITH einen Anhalt für die Existenz von Zwischenprodukten. Es wird noch ein Trihydrat beschrieben, welches jedoch nicht stabil ist, sondern sich monotrop in Dihydrat umwandelt. Dieses ist sehr beständig und zerfällt erst bei etwas höheren Temperaturen. Nach ABBEGG verliert es sein Wasser zwischen 100° C und 120° C. TOPLEY und SMITH entwässerten das Salz bei 120° C im Stickstoffstrom und fanden, daß hierbei das Anhydrid unzersetzt zurückbleibt. Trotzdem erschien es uns geboten, die Versuche bei möglichst niedriger Temperatur anzustellen, um eine Verschleierung des Effektes durch Nebenerscheinungen auszuschalten. Die dadurch bedingte kleinere Reaktionsgeschwindigkeit mußte dementsprechend nach einer empfindlichen Methode gemessen werden. Hierfür eignete sich bestens eine Mikrowaage von der Art, wie sie in unserem Institut zur Messung von Molekulargewichten konstruiert und vielfach mit Erfolg angewandt worden ist[2]). Mit ihr wurde die zeitliche Gewichtsabnahme des Salzes

[1]) ABBEGG, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. IV, 2. 1913. S. 782.

[2]) VOLMER, M., HELLER, S. und NEUMANN, K., Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband (1931) 863.

verfolgt, welche ein unmittelbares Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit darstellt. Als günstigste Versuchstemperatur wurde 60° C gewählt.

Die Einstellung verschiedener Wasserdampfdrucke in der Gasphase über dem sich zersetzenden Salz wurde dadurch vorgenommen, daß an einer geeigneten Stelle der Apparatur ein Gefäß mit Eis angebracht war, welches durch Kältebäder auf verschiedene Temperaturen gekühlt werden konnte. Die Anordnung ist schematisch Fig. 2 wiedergegeben. Die in Waage ist bei A an die Apparatur angeschlossen. Sie befindet sich in einem 60 mm weitem Glasrohr, das mit einer mit Siegellack angekitteten Planglasscheibe vakuumdicht abgeschlossen ist. Durch den Schliffansatz führt ein dünner Draht, an welchem das Glasgefäß P mit der Substanzprobe hängt. Zwei seitliche Abzweigungen führen einerseits zum Manometer, zur Kühlfalle und zur Pumpe (V), andererseits zum Eisgefäß (E). Das Rohr G taucht in einen Thermostaten, der auf $\sim \pm 0{\cdot}1°$ C konstant gehalten wird.

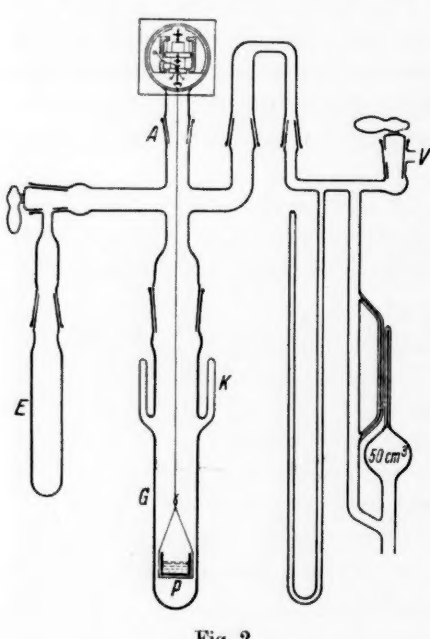


Fig. 2.

Die Geschwindigkeitsmessung wurde — bei langsamer Dissoziationsgeschwindigkeit — so ausgeführt, daß auf einer laufenden Stoppuhr die Zeit abgelesen wurde, zu der ein Skalenteil durch das Fadenkreuz des Fernrohres ging. Diese Ablesung wurde für die nächsten drei bis fünf Skalenteile wiederholt. Dann wurde mittels einer labil gelagerten Wippe, die aus Eisen angefertigt war und daher ebenso wie das Gegengewicht von außen magnetisch betätigt werden konnte, ein Gewicht aufgesetzt in Gestalt eines Reiters aus dünnem *Al*-Draht. Dessen Gewicht betrug 0·00050 g. Nun wurden die Zeiten auf der Stoppuhr abgelesen, zu denen wieder die gleichen Skalenteile durch das Fadenkreuz gingen. Aus den sich ergebenden Zeitdifferenzen ist

das Mittel die Zeit, in der die Substanz die dem Gewicht des Reiters entsprechende Menge Wasserdampf abgegeben hat. War diese Zeitdifferenz zu klein, ging also die Zersetzung rasch vor sich, so wurde die Zeit zwischen dem Durchgang eines Skalenteils durch das Fadenkreuz vor und nach Aufsetzen des Reitergewichtes mehrmals bestimmt. Sobald infolge des Gewichtsverlustes der ganze Skalenbereich das Fadenkreuz passiert hatte, wurde die Waage von neuem eintariert[1]).

Die Temperatur des Eises, dessen Dampfdruck den gewünschten Wasserdampfdruck in der Gasphase aufrechterhielt, wurde mit einem Kupfer-Konstantanthermoelement bestimmt. Dessen EMK wurde in einer geeigneten Kompensationsschaltung gemesen. Die Eichung wurde im Bereich von 0° bis −25° C mittels eines Normalthermometers, weiterhin durch Fixpunktbestimmung vorgenommen. Als Eichtemperaturen dienten der Schmelzpunkt von Quecksilber (−38·9° C) und der Sublimationspunkt von fester Kohlensäure (−78° C). Die Lötstelle des Thermoelementes ließ sich durch ein Glasrohr, das seitlich in das Eisgefäß eingeschmolzen war und bis an dessen Boden reichte, so weit herabführen, daß sie fast allseitig von Eis umgeben war. So konnte dessen Temperatur direkt gemessen werden. Zur Konstanthaltung der Eistemperatur im Gefäß *E* dienten geeignete Bäder, die noch durch ein umgebendes Kältebad aus Gemisch von Alkohol und flüssiger Luft gekühlt wurden. Rührer sorgten für gleichmäßige Temperatur.

Als Kältemischungen dienten

	Temperatur °C	Dampfdruck über dem Eis[2]) mm *Hg*
Nickelsulfat—Eis . . .	− 4·15	3·2
Bariumchlorid—Eis . .	− 7·8	2·5
Kochsalz—Eis	−21·2	0·70

Für dazwischenliegende und tiefere Temperaturen wurden reine organische Flüssigkeiten benutzt. Zur Verwendung gelangten

[1]) Bezüglich der Methodik der Wägung wird verwiesen auf Volmer, M., Heller, S. und Neumann, K., Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband (1931) 863.

[2]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen II, S. 1315.

	Schmelzpunkt °C	Dampfdruck über dem Eis[1]) mm *Hg*
Chloroform	−63	0·004
Chlorbenzol	−45	0·055
Anisol	−37	0·126
Brombenzol	−31	0·25
Dichlorbenzol	−22·5	0·60
Anilin	−10	1·90

Das Handelspräparat des Manganooxalathydrats wurde aus ungefähr $^1/_5$ norm. Salzsäure umkristallisiert. Etwa $1\,^1/_2$ Liter der verdünnten Säure wurden siedend mit Salz gesättigt, rasch heiß filtriert und dann in Eis gestellt. Es fällt ein äußerst feines, kristallines Pulver, welches abgenutscht, sorgfältig gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Das erhaltene Salz wurde analysiert 1. durch Verglühen zu Mangantetroxyd, Mn_3O_4, 2. durch titrimetrische Bestimmung des Gehalts an Oxalsäure mit $^1/_{10}$ norm. Permanganatlösung, 3. durch vollständige Entwässerung zu Anhydrid bei 85° C im Vakuum.

Analyse des Salzes.

Durch Verglühen %	Durch Titration %	Durch Entwässerung %
99·34	99·95	99·4
98·0	100·0	
	100·05	

Es wurden einmal Versuche angestellt bei laufender Hochvakuumpumpe und Kühlung mit flüssiger Luft, zum anderen in geschlossener Apparatur bei verschiedenen mittels Eis eingestellten Wasserdampfdrucken. Für alle Versuche wurde die gleiche Menge (1·6 g) Salz in das Substanzgläschen eingewogen.

Bei den „Hochvakuumversuchen" wurde das Gläschen mit dem Salz unmittelbar nach dem Einwiegen in die Apparatur eingehängt, dann wurde rasch auf Hochvakuum abgepumpt, und zwar, um adsorbierte Luft möglichst zu entfernen, zunächst 20 bis 60 Minuten bei Zimmertemperatur. Erst dann wurde das Salz mittels des inzwischen angeheizten Thermostaten auf die Versuchstemperatur von

[1]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen II, S. 1315.

60° C gebracht. Nun wurde in geeigneten Abständen — etwa 1 bis 2 Stunden — die Zersetzungsgeschwindigkeit gemessen.

Der bei der Zersetzung entstehende Wasserdampf muß bis zu der mit flüssiger Luft gekühlten Stelle einen Weg zurücklegen, von dessen Länge der unmittelbar über dem Salz herrschende Druck abhängt. Dieser ist aus dem Strömungswiderstand des Rohres und der gemessenen Zersetzungsgeschwindigkeit zu errechnen. Die Kühlung mit flüssiger Luft erfolgte 1. an der Pumpe, 2. bei *E* (siehe Fig. 2). Die Ergebnisse sind aus Fig. 3 ersichtlich. Die Wasserdampfdrucke unmittelbar über der Substanz errechnen sich für den späteren Teil der Kurven zu $8{,}3 \cdot 10^{-3}$ und $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ mm. Schließlich wurden

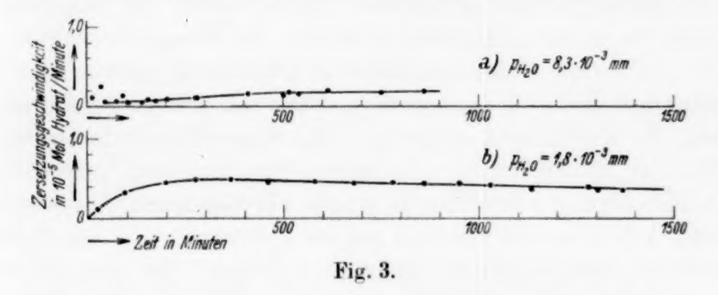


Fig. 3.

noch einige Versuche bei Kühlung mit flüssiger Luft an der Stelle *K* angestellt. Der Unterschied gegenüber der Kurve *b* war unbedeutend, lag aber doch im Sinne einer weiteren Beschleunigung ($0{,}5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Min. bei $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mm p_{H_2O}).

Die „Wasserdampfversuche" wurden folgendermaßen ausgeführt. Nachdem die Substanz abgewogen und eingehängt war, wurde zunächst etwa 1 Stunde bei Zimmertemperatur, dann noch einige Zeit bei der Versuchstemperatur mit der Hochvakuumpumpe abgepumpt („Vorbehandlung"). Dann wurde die Apparatur gegen die Hochvakuumpumpe abgesperrt und der Hahn zum Eisgefäß geöffnet, dessen Temperatur vorher auf die gewünschte Höhe einreguliert worden war. Es zeigte sich, daß in jedem Falle die geringe Zersetzung, die im Hochvakuum beobachtet wurde, sofort zum Stillstand kam, sobald Wasserdampf hinzutrat. Erst nach längerer Zeit, oft erst nach mehreren Stunden, wurde die Zerfallsgeschwindigkeit wieder merklich, um dann auf ein Maximum zu steigen und schließlich allmählich abzufallen. Die Dauer der Verzögerung vor Beginn der Zersetzung — der „Induktionsperiode" — war verschieden. Sie ist

allem Anschein nach hauptsächlich bedingt durch die Länge der vorhergehenden Hochvakuumbehandlung. Die Resultate sind in Fig. 4 wiedergegeben. Die bei den einzelnen Kurven angegebenen Wasserdampfdrucke sind wiederum diejenigen unmittelbar über dem Salz.

Nun wurde untersucht, ob bei einem Wasserdampfdruck, bei dem bei den vorhergehenden Messungen die Zerfallsgeschwindigkeit einen hohen Wert erreicht ($p_{H_2O} \sim 0{\cdot}7$ mm; vgl. Fig. 4, Kurve *h*), diese Geschwindigkeit auch dann beobachtet wird, wenn die Hydratprobe von Anfang an, also unter Fortlassung der Vorbehandlung unter Wasserdampfdruck steht. Zu diesem Zweck wurde zunächst der Wasserdampfdruck eingestellt, dann wurde die abgewogene Hydratprobe in die Apparatur gebracht, die Waage eintariert und nun, bei geöffnetem Hahn zum Eisgefäß, also ständig nachströmendem Wasserdampf, die Luft ausgepumpt. Dies ließ sich in 3 Minuten erreichen. Es wurde noch einigemal mit Wasserdampf durchgespült, bis die Luft bis auf einen nicht mehr störenden Rest entfernt war. (Nach Beendigung des Versuchs wurde ein Gasdruck von 0·04 mm gemessen.) Nun wurde das Salz auf 60° C erwärmt und der Wasserdampfdruck auf $\sim 0{\cdot}7$ mm konstant gehalten. Es trat während 15 Stunden keine Spur einer Zersetzung ein. Bei den vorhergehenden Versuchen bei dem gleichen Wasserdampfdruck betrug die längste beobachtete Induktionszeit, während der überhaupt keine Zersetzung eintrat, $^1/_2$ Stunde. Der Versuch zeigt, daß die Zersetzung ohne Vorbehandlung bei Gegenwart von Wasserdampf nicht in Gang kommt, obwohl der Partialdruck des Wasserdampfes einen Bruchteil des Sättigungsdruckes darstellt.

Da für die Beurteilung der Meßergebnisse die Kenntnis des Sättigungsdruckes des Hydrats erforderlich ist, wurde er in einer besonderen Apparatur nach der statischen Methode bestimmt. Ein Rundkolben mit etwa 25 g Hydrat stand in Verbindung mit einem kleinen Quecksilbermanometer. Nachdem die Luft völlig ausgepumpt war, wurde der ganze Apparat in einen Thermostaten gebracht, dessen Temperatur wieder mittels Thermoregulator und Rührer auf $60° \pm 0{\cdot}1°$ C konstant gehalten wurde. Der Dampfdruck stieg im Laufe der Zeit langsam an und wurde erst nach etwa 2 Monaten konstant bei $47 \pm 0{\cdot}5$ mm *Hg*. Dieser Wert stellte sich sowohl nach mehrstündigem Abkühlen wie nach Erwärmen des Salzes über 60° immer wieder ein.

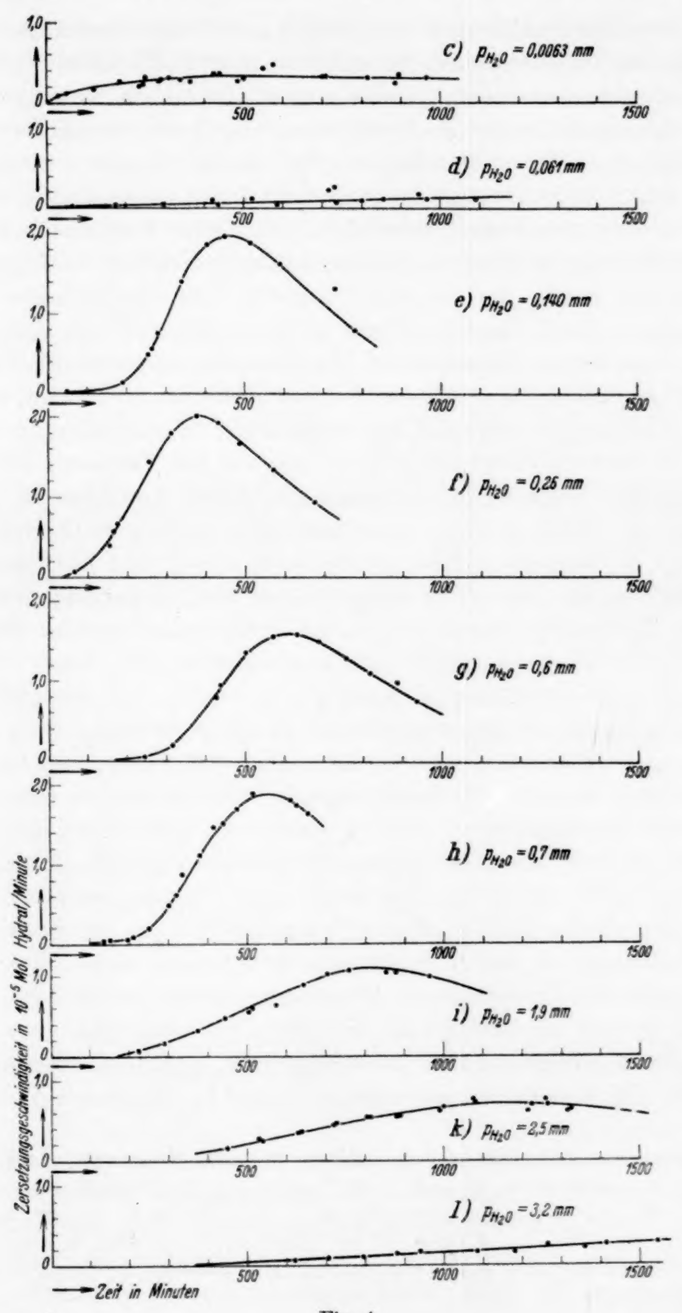

c) p_{H_2O} = 0,0063 mm
d) p_{H_2O} = 0,061 mm
e) p_{H_2O} = 0,140 mm
f) p_{H_2O} = 0,26 mm
g) p_{H_2O} = 0,6 mm
h) p_{H_2O} = 0,7 mm
i) p_{H_2O} = 1,9 mm
k) p_{H_2O} = 2,5 mm
l) p_{H_2O} = 3,2 mm
Zersetzungsgeschwindigkeit in 10^{-5} Mol Hydrat/Minute
Zeit in Minuten
500
1000
1500

Fig. 4.

Die beobachtete Zeitabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit bei den Wasserdampfversuchen, die bei vielen anderen ähnlichen Systemen ebenfalls gefunden wurde[1]), kommt nach allgemeiner Ansicht durch Veränderung der Größe der Dreiphasengrenze zustande, an der allein derartige Reaktionen stattfinden. Die Reaktion geht von wachstumsfähigen Keimen aus, die während der Induktionsperiode gebildet werden. Ihre Geschwindigkeit wächst nach einer Funktion, die von der Gestalt der Kriställchen, ihrer Größe und davon abhängig ist, an welcher Stelle die Reaktion beginnt, und durchschreitet ein Maximum, sobald die Grenzfläche zwischen Hydrat und Anhydrid kleiner zu werden beginnt, weil die Substanzmenge allmählich erschöpft wird. Um die erhaltenen Kurven auswerten zu können, wurde die Annahme gemacht, daß bei konstantem Wasserdampfdruck in der Gasphase die Zersetzungsgeschwindigkeit pro Flächeneinheit der reagierenden Grenzschicht konstant ist. Diese Annahme ist nicht willkürlich. Unter gewissen Voraussetzungen gelang es COLVIN und HUME[2]), die Konstanz dieser Größe beim Zerfall von Kupfersulfat-Pentahydrat im Bereich zwischen 10 und 80% Zersetzung nachzuweisen. Da bei den Versuchen unserer Arbeit immer gleiche Mengen von annähernd gleichartigem Salz angewandt wurden, kann weiterhin mit einiger Annäherung angenommen werden, daß bei gleichem Zersetzungsgrad der angewandten Salzmenge auch wieder die jeweils reagierenden Flächen gleiche Größe haben. Trägt man nun für alle angestellten Versuche die Zersetzungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Zersetzungsgrad auf, so erhält man eine Schar ähnlicher Kurven, deren Maxima alle bei etwa 35% Zersetzung liegen (Tabelle 1). Man ist daher berechtigt, die maximalen Zersetzungsgeschwindigkeiten als relatives Maß für die Geschwindigkeiten pro cm^2 Reaktionsfläche einzusetzen und in Abhängigkeit von dem in der Gasphase über dem Salz herrschenden Wasserdampfdruck aufzutragen. In Tabelle 2 sind die maximalen Zerfallsgeschwindigkeiten aller Versuche, nach steigendem Wasserdampfdruck geordnet, zusammengestellt. Fig. 5 stellt den gemessenen Verlauf im Diagramm dar. Die

---

[1]) CENTNERSZWER, M. und BRUSŽ, B., Z. physik. Chem. **119** (1926) 405. TOPLEY, B. und HUME, J., Proc. Roy. Soc. London (A) **120** (1928) 211. FRANKENBURGER, W., Z. Elektrochem. **32** (1926) 481. BRADLEY, R. S., COLVIN, J. und HUME, J., Proc. Roy. Soc. London (A) **137** (1932) 531. STUMPER, R., Bull. Soc. chim. Belgique **44** (1935) 146. [2]) COLVIN, J. und HUME, J., Philos. Mag. (7) **14** (1932) 1102.

erhaltene Kurve stimmt im Prinzip mit derjenigen von TOPLEY und SMITH überein. Ein Unterschied besteht darin, daß bei unseren Versuchen (bei 60° C) die im Hochvakuum gemessenen Zerfallsgeschwindigkeiten kleiner sind als die in Gegenwart von Wasserdampf ermittelten, während sie bei TOPLEY und SMITH (76° C) größer sind. Ferner nähert sich die Zerfallsgeschwindigkeit bereits bei 5 bis 6 mm Wasserdampfdruck dem Wert 0. Das Ergebnis der Versuche von TOPLEY und SMITH ist damit in qualitativer Beziehung voll bestätigt.

Tabelle 1.

Kurve	Wasserdampfdruck mm *Hg*	Hundertteile Zersetzung im Maximum
e	0·140	35
f	0·26	36
g	0·6	35
h	0·7	35
i	1·9	38
k	2·5	35
l	3·2	35

Tabelle 2.

Wasserdampfdruck mm *Hg*	Zersetzungsgeschwindigkeit Mol Hydrat/Minute
0·001	$0{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$
0·0018	$0{\cdot}49 \cdot 10^{-5}$
0·0063	$0{\cdot}35 \cdot 10^{-5}$
0·0083	$0{\cdot}18 \cdot 10^{-5}$
0·061	$0{\cdot}10 \cdot 10^{-5}$
0·140	$1{\cdot}96 \cdot 10^{-5}$
0·26	$2{\cdot}02 \cdot 10^{-5}$
0·6	$1{\cdot}60 \cdot 10^{-5}$
0·7	$1{\cdot}93 \cdot 10^{-5}$
1·9	$1{\cdot}07 \cdot 10^{-5}$
2·5	$0{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$
3·2	$0{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$

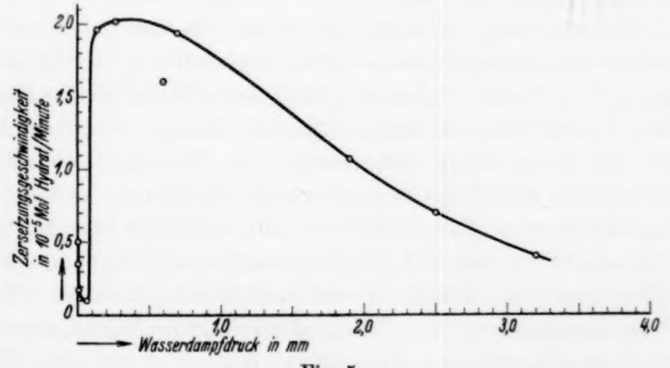


Fig. 5.

Nach unseren Versuchen ergibt sich folgendes Bild. Unzersetztes Hydrat zerfällt allmählich im Hochvakuum. Bei Wasserdampfdrucken von etwa 0·3 mm aufwärts ist eine Zersetzung reinen Hydrats nicht mehr zu beobachten. Wenn dagegen der Zerfall im Hochvakuum eingeleitet wurde, so findet unter Wasserdampf eine

raschere Zersetzung statt. Daraus ist zu entnehmen, daß sich in den verschiedenen Dampfdruckbereichen zwei verschiedene Vorgänge abspielen, worauf der unterschiedliche zeitliche Verlauf der Zerfallsgeschwindigkeitskurven (vgl. z. B. Kurve *b* in Fig. 3 mit Kurve *h* in Fig. 4) bereits hindeutete.

Die beobachtete Erscheinung ist nach unserer Auffassung folgendermaßen zu erklären. Im Hochvakuum treten gelegentlich Wassermoleküle aus dem Hydratgitter aus. Da sie sofort entfernt werden, bleibt der Anhydridrest zurück. Die geringe zeitliche Beschleunigung der Reaktion kommt dadurch zustande, daß infolge des Abbaues die Ausdehnung der Störstellen zunimmt, an denen der Wasseraustritt erfolgen kann. Wir nehmen an, daß die Anhydridmoleküle unter diesen Umständen nicht befähigt sind, sich zu einem Gitterverband zu vereinigen, und daher als sehr energiereiche, „amorphe" Modifikation vorliegen. Diese Annahme, für welche der direkte Beweis weiter unten erbracht wird, findet ihre Berechtigung in Rücksicht auf den hohen Schmelzpunkt des Anhydrids und die vergleichsweise sehr niedrige Versuchstemperatur. Das so entstehende Anhydrid wird daher in kleinsten, kaum geordneten Aggregaten zusammenhaften, etwa wie bei tiefen Temperaturen abgeschiedener Ruß oder auf kalten Glasflächen kondensiertes Wolfram. Die Reaktion erfolgt wegen der hohen freien Energie der verbleibenden Anhydridreste schwierig, und ihre Geschwindigkeit wird mit nur wenig steigendem Wasserdampfdruck sehr rasch abnehmen. Derart möchten wir den ersten steilen Abfall der Zerfallsgeschwindigkeit erklären.

Die Ursache für den darauffolgenden Anstieg sehen wir in dem Einfluß des adsorbierten Wassers auf die Beweglichkeit der Salzmoleküle. Wie auch Topley und Smith annehmen, werden an der Grenzschicht Hydrat-Anhydrid durch das Anhydrid einzelne Wassermoleküle adsorbiert, deren Adsorptionsdichte mit steigendem Wasserdampfdruck wächst. Dadurch wird einmal eine Zusammenlagerung der im Hochvakuum entstandenen ungeordneten Anhydridreste zum neuen Gitter ermöglicht, andererseits können durch Oberflächenwanderung Hydratmoleküle an Stellen gelangen, wo sich der neue Anhydridrest unter Verdampfung der Wassermoleküle an einen wachstumsfähigen Anhydridkristall anlagert. Wurde die Zersetzung im Hochvakuum eingeleitet, so wird bei Zugabe von Wasserdampf zweierlei eintreten können. Ein erheblicher Teil der vorhandenen Anhydridreste wird sich unter Wasseraufnahme wieder in das alte

Gitter einordnen, soweit die Moleküle Wachstumsstellen des alten Hydratkristalls benachbart sind. Etwas größere Anhydridaggregate werden sich unter Vermittlung der adsorbierten Wassermoleküle umordnen und Anhydridkriställchen bilden. D. h., daß das im Hochvakuum während der Vorbehandlung gebildete aktive Anhydrid erst unter Wasserdampf im Laufe einiger Zeit zu Anhydridkriställchen wird. In dem Maße, wie diese Keime entstehen und die Berührungslinien sich vergrößern, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit an.

Diese Auffassung wird noch durch folgenden Versuch gestützt. Unter den üblichen Bedingungen wurde nach einstündiger Vorbehandlung ein Wasserdampfdruck von 0·6 mm *Hg* eingestellt und die Induktionsperiode verfolgt. Sobald die Zersetzung rascher zu werden begann, wurde das Salz abgekühlt und mehrere Stunden im Vakuum belassen. Als es dann wieder erwärmt und unter Wasserdampfdruck gebracht wurde, setzte die Reaktion ohne Induktionsperiode ein und erreichte rasch ihr Maximum, um dann normal abzuklingen.

Unsere Auffassung, daß dem adsorbierten Wasser eine Rolle als Kristallisator zuzuschreiben sei, findet eine Stütze in einer Beobachtung von Kolthoff und Rosenblum[1]) bei der Rekristallisation von frisch gefälltem Bleisulfat, die sicher auf einer ganz ähnlichen Wirkung des Wassers beruht. Verschiedene Proben von hochdispersem Bleisulfat wurden einmal auf 300° C und darüber, einmal auf 250° C erhitzt. Der Grad der Rekristallisation durch Zusammenordnung der Kristallite wurde an der Abnahme der inneren Oberfläche gemessen; diese wurde durch die Schnelligkeit bestimmt, mit der sich Thorium B in den Proben verteilte. Bei 300° C und darüber trat bei weitem nicht der Grad der Umwandlung ein wie bei 250° C. Dieser Effekt wird darauf zurückgeführt, daß bei 250° C noch eine gewisse Menge adsorbierten Wassers eingeschlossen sei, die bei 300° C nicht mehr vorhanden ist. Die Rekristallisation vermittels adsorbierten Wassers wurde sogar in geringem Maße bei Zimmertemperatur nachgewiesen.

Frühere Versuche von E. Albers-Schönberg im hiesigen Institut haben gezeigt, daß undurchsichtige Preßstücke von Ammoniumchlorid mit der Zeit klar werden, wenn das Pulver nicht völlig trocken ist.

Demnach begünstigt die Gegenwart von Wasser unsere Reaktion dadurch, daß die Bildung und das Wachstum geordneter Anhydrid-

---

[1]) Kolthoff, I. M. und Rosenblum, Ch., J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 2573.

kriställchen ermöglicht wird. Den weiteren Verlauf der Kurve, nach welcher die Reaktion weit unterhalb des Sättigungsdruckes praktisch zum Stillstand kommt, möchten wir in Parallele setzen zu Erfahrungen über die Kristallisationsgeschwindigkeit unterkühlter Schmelzen. Die geradlinig extrapolierte Geschwindigkeits-Temperatur-Kurve schneidet die Temperaturachse vor dem Schmelzpunkt. Auch bei Kondensation an Kristallen aus übersättigtem Dampf konnte in gewissen Fällen beobachtet werden, daß das Wachstum vor Erreichung des Gleichgewichts aufhörte[1]). Es konnte gezeigt werden[2]), daß diese Erscheinungen zurückzuführen sind auf eine in der Nähe des Gleichgewichts eintretende Schwierigkeit des Wachstums der sich bildenden festen Phase. Diese besteht in der Überwindung der sogenannten zweidimensionalen Keimbildungsarbeit, d. h. der Energie, die notwendig ist, um auf einer vollständig ausgebildeten Kristallfläche einen wachstumsfähigen zweidimensionalen Keim einer neuen Netzebene zu erzeugen. Diese Arbeit wird mit sinkender Übersättigung, also Annäherung an das Gleichgewicht, rasch größer. Aus dem in qualitativer Hinsicht entsprechenden Verhalten der Zerfallsgeschwindigkeit des Manganooxalathydrats unter Wasserdampf glauben wir annehmen zu dürfen, daß es sich hier um den gleichen Vorgang handelt. Wir glauben, daß der Prozeß bestimmt wird durch die Wachstumsgeschwindigkeit der Anhydridkriställchen. Es erscheint vielleicht gewagt, die angeführten Beobachtungen, bei denen die entsprechenden Erscheinungen bei ziemlich kleinen Übersättigungen auftreten, mit dem von uns behandelten Vorgang in Parallele zu setzen, der praktisch bei rund zehnfacher Übersättigung aufhört. Jedoch dürfte die mit der höheren Gitterenergie (hoher Schmelz- und Siedepunkt) ursächlich verknüpfte zweidimensionale Keimbildungsarbeit die Möglichkeit der Auffassung begründen. Kristalle dieser Art können, wie eine Überschlagsrechnung für den Kochsalzkristall zeigt[3]), erst bei ziemlich hohen Übersättigungen bei Abwesenheit von Lösungsmittel wachsen.

Unsere wesentliche Annahme zur Deutung des Kurvenverlaufs, nämlich daß in den verschiedenen Dampfdruckbereichen strukturell verschiedene Produkte entstehen, wird schon durch deren Aussehen

---

[1]) Volmer, M. und Schultze, W., Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 1.
[2]) Brandes, H., Z. physik. Chem. **126** (1927) 196. Volmer, M. und Marder, M., Z. physik. Chem. (A) **154** (1931) 97. [3]) Brandes, H., Z. physik. Chem. **126** (1927) 196.

bestätigt. Das „Hochvakuumprodukt" sieht rein weiß aus, das „Wasserdampfprodukt" dagegen ist deutlich rosa gefärbt. Der Unterschied tritt noch mehr hervor, wenn man die Proben wieder in Wasser bringt. Das Hochvakuumprodukt nimmt das Wasser unter lebhaftem Zischen auf, was bei dem Wasserdampfprodukt nicht zu beobachten ist. Beide Hydratationswärmen wurden quantitativ mit Proben von $^1/_{100}$ Mol in einem kleinen Calorimeter durch Einbringen in eine gesättigte Lösung bestimmt. Es ergab sich für das Hochvakuumprodukt bei zwei Versuchen eine Hydratationswärme von

8400 cal/Mol

bzw. 8600 cal/Mol,

für das Wasserdampfprodukt bei zwei Versuchen eine Hydratationswärme von

6500 cal/Mol

bzw. 6500 cal/Mol.

Die Energiedifferenz des Hochvakuumproduktes gegenüber dem Wasserdampfprodukt beträgt also rund 2000 cal/Mol.

Es läßt sich weiterhin röntgenographisch nachweisen, daß die im Gebiet des Hochvakuums gebildeten Anhydridaggregate keine Kristalle sind. Fig. 6 stellt das Debye-Scherrer-Diagramm des zu den folgenden Versuchen verwandten Hydrats (Präp. I) dar. Es zeigt wegen einer etwas gröberen Struktur des Pulvers eine Auflösung der Beugungsringe in einzelne Punkte. Besser sind die Ringe in Fig. 7 ausgebildet, welche ein Debye-Diagramm eines anderen, etwas feiner kristallinen Hydratpräparates (Präp. II) darstellt. Nun wurde eine Hydratprobe von Präparat I im Hochvakuum, eine andere unter 0·7 mm Wasserdampfdruck bei 60° C völlig entwässert. Die erhaltenen Produkte (Präp. III und IV) wurden unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln sofort in Markröhrchen eingeschmolzen. Ihre Röntgenogramme sind in Fig. 8 und 9 wiedergegeben. Ein Vergleich mit Fig. 6 und 7 zeigt, daß das Hydratgitter durch die Entwässerung in beiden Fällen restlos zerstört ist. Entsprechend unserer Erwartung besteht aber nur das Produkt des Wasserdampfversuchs (Präp. IV) aus Kriställchen mit geordnetem Gitter, welche die Ausbildung scharfer Ringe im Röntgenogramm (Fig. 9) bewirken, während das Röntgenogramm des beim Hochvakuumversuch erhaltenen Anhydrids (Fig. 8) nur einen verschwommenen Halo aufweist, der in keiner Beziehung zu dem Anhydridgitter steht. Ein Vergleich von

Fig. 9 mit Fig. 6 und 7 zeigt deutlich, daß bei der Entwässerung unter Wasserdampf ein völlig neues Gitter entstanden ist, das nur den Anhydridkriställchen zugeschrieben werden kann.

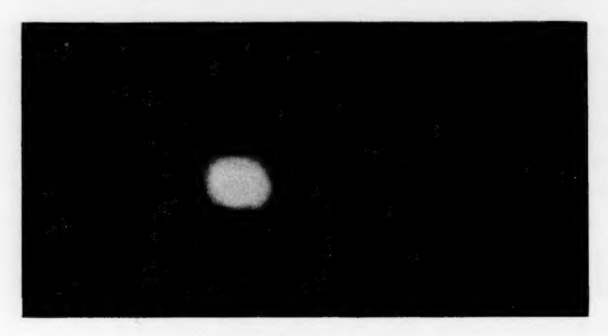


Fig. 6.

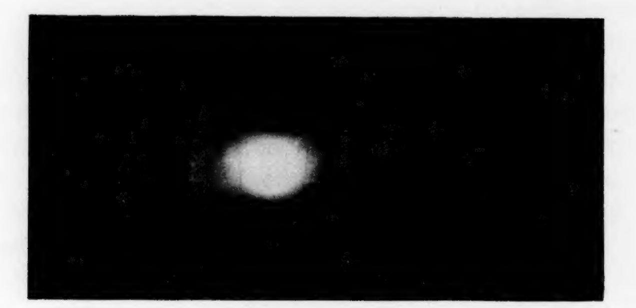


Fig. 7.

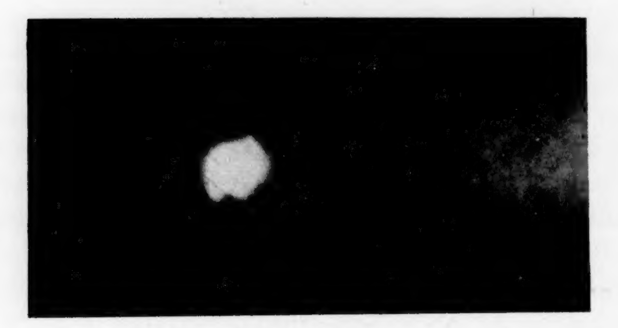


Fig. 8.

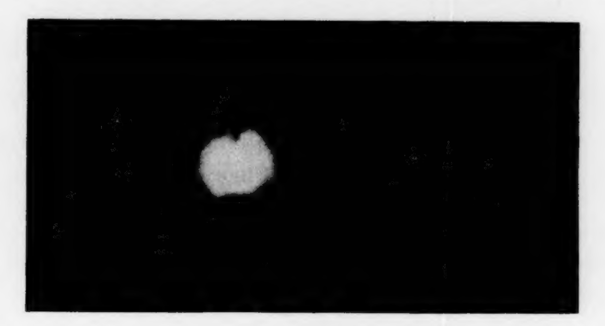


Fig. 9.

Damit ist die Grundlage unserer Deutung des Effektes gefestigt und insbesondere gezeigt, daß die bevorzugte Beachtung der bei der Zersetzung neu zu bildenden festen Phase gerechtfertigt war.

Zur Photochemie der reversiblen Redoxprozesse.

I. Über die Quantenempfindlichkeit der Lichtreaktion zwischen Methylenblau und Phenylhydrazinsulfonat im gelben und roten Spektralgebiete.

Von

Gustaf Holst.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 3. 37.)

1. Die Quantenausbeute (γ) der reversiblen Lichtreaktion: Methylenblau (A) + Phenylhydrazinsulfonat (BH_2) → Leukomethylenblau (AH_2) + Benzoldiazosulfonat (B) wurde für $\lambda = 579$ mμ und $\lambda \sim 667$ mμ in zwei wesentlich verschiedenen Apparaturen bei $p_H = 3{\cdot}0$ und 20° bzw. 15° untersucht. Die bei vollständiger oder nahezu vollständiger Absorption und praktischer Unterdrückung der simultanen Dunkelreaktion — wobei auf die Erzielung vollständiger Sauerstofffreiheit verzichtet wurde — erhaltenen Werte sind für $\lambda = 579$ mμ : $\gamma = 0{\cdot}11$ und für $\lambda \sim 667$ mμ: $\gamma = 0{\cdot}14$. Einige vorläufige Messungen im grünen Spektralgebiete ($\lambda = 546$ mμ) gaben etwas kleinere Werte ($\gamma \sim 0{\cdot}08$). Die Konzentration des Wasserstoffdonators (BH_2) war dabei stets mindestens zehnmal größer ($1 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter) als diejenige des Photoaktors (A) (5 bis $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter), und die vorherrschenden Absorptionseffekte in 2 bzw. 3 cm Schichtdicke ($\lambda = 579$ mμ bzw. 667 mμ) waren von der Größenordnung $4 \cdot 10^{-5}$ bzw. $1 \cdot 10^{-5}$ Einstein/Liter · Minute, entsprechend den Energiewerten: 2 bzw. 0·4 cal/Liter · Minute.

2. Unter diesen Verhältnissen wurde meistens ein stationärer Endzustand innerhalb 2 bis 4 Stunden erreicht, wobei die stationäre Farbstoffkonzentration etwa 5 bis 10% der Ausgangskonzentration betrug bei Abwesenheit von B in der ursprünglichen Reaktionsmischung. Bei Anwesenheit von B war die stationäre Farbstoffkonzentration wesentlich größer. Die nach beendeter Belichtung verlaufende Rückreaktion wurde durch Extinktionsmessungen ermittelt, und die Quantenempfindlichkeit unter den stationären Bedingungen ausgewertet. Dabei ergab sich unerwarteterweise für $\lambda \sim 667$ mμ und eine totale Farbstoffkonzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter ein merklich kleinerer Wert ($\gamma_{stat.} \sim 0{\cdot}06$) bei einer allerdings sehr niedrigen stationären Farbstoffkonzentration (~ 3 bis $4 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter) und also unvollständiger Absorption, während für $\lambda = 579$ mμ dies nicht der Fall war.

3. Die Beziehungen zwischen γ und (A) bzw. (BH_2) im Sinne der Bodensteinschen Reaktionsmechanismen wurden erörtert. Ob die verhältnismäßig niedrigen γ-Werte in erster Linie auf einen kleinen Aktivierungsfaktor zurückzuführen sind, oder ob sie eher in einer großen Desaktivierungskonstante begründet sind, ließ sich bisher nicht feststellen.

4. Die Absorptionsspektren der drei Komponenten: A, B und BH_2 wurden photographisch untersucht, während das AH_2-Spektrum wegen experimenteller Schwierigkeiten noch nicht festgelegt werden konnte.

Einleitung.

Die früher[1]) festgestellte große p_H-Empfindlichkeit der Dunkelgeschwindigkeit für die Reaktion: Methylenblau (*Mb*, *A*)+ Phenylhydrazinsulfonat (*Red*, BH_2) → Leukomethylenblau (*Lmb*, AH_2)+ Benzoldiazosulfonat (*Ox*, *B*) war entscheidend für die bei der Untersuchung der Lichtreaktion zu treffenden Versuchsbedingungen. Dabei wäre folgerichtig bei derjenigen Wasserstoffionenkonzentration zu arbeiten, wo die Reaktion am langsamsten ist, d. h. bei $p_H \sim 5$ bis 6, was aber nur mit Hilfe einer Pufferlösung zu erreichen ist.

Um die Ionenstärke möglichst klein zu halten und die Löslichkeit der Leukoverbindung auch bei Konzentrationen bis $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter zu sichern, wurde in den ersten Versuchen 0·001 norm. *HCl* ($p_H = 3 \cdot 0$) als Lösungsmittel gewählt, und diese Lösung ist auch deshalb von speziellem Interesse, weil die Redoxpotentiale der Systeme hier etwa denselben Wert haben und also die Gleichgewichtskonstante ~ 1 ist. Außerdem ist die Dunkelgeschwindigkeit, zumal in etwas sauerstoffhaltigen Lösungen, bei 15° bis 20° so klein, daß sie bei hinreichender Lichtintensität und nicht zu hoher Konzentration des Wasserstoffdonators nur einige Prozent der totalen Farbstoffreduktion beträgt. Die entgegengesetzte Dunkelreaktion: *Ox* + *Lmb* → *Red* + *Mb* ist dann auch in Abwesenheit von *Ox* am Anfang des Versuches so langsam, daß sie ganz zu vernachlässigen ist, und die reine Lichtreaktion: *Mb** + *Red* → *Lmb* + *Ox* sollte ungehemmt zu Ende verlaufen, da ja das Dunkelgleichgewicht: *Mb* + *Red* ⇄ *Lmb* + *Ox* nach beendeter Einstellung sehr weit nach rechts verschoben ist. Dabei macht sich aber die Schwierigkeit, absolut luftfreie Lösungen darzustellen, sehr deutlich bemerkbar, und es zeigt sich unter den vorhandenen Bedingungen, daß ein stationärer Endzustand erreicht wird, wo die photochemische Farbstoffreduktion von der Reoxydation des Leukofarbstoffes durch den anwesenden Sauerstoff aufgehoben wird.

Wenn *Ox* in genügender Konzentration von Anfang an in der Reaktionsmischung vorhanden ist, wird die Rückreaktion: *Ox* + *Lmb* → *Red* + *Mb* der reoxydierenden Sauerstoffwirkung teilweise den Rang ablaufen, und der stationäre Endzustand auch durch diese Reaktion wesentlich geregelt. Eine wichtige — wenn auch nicht absolut notwendige — Voraussetzung für dieses Verfahren ist, daß die Ab-

[1]) Holst, G., Z. physik. Chem. (1937) im Druck.

sorptionsbanden von *Mb* und *Ox* bei den verwendeten Wellenlängen sich nicht überdecken, denn nur dann läßt sich die von dem Farbstoff absorbierte Energie mit völliger Sicherheit berechnen. Das ist nun im Spektralgebiete $\lambda \sim 700$ bis $500\,\text{m}\mu$ glücklicherweise der Fall. Das *Mb* hat hier eine hohe Absorption, während diejenige von *Ox* erst unter $\lambda \sim 500\,\text{m}\mu$ einsetzt. Allerdings ist dabei nicht zu vergessen, daß die *Mb*-Absorption durch die Gegenwart von *Ox* einer Änderung unterliegt, was früher bei $\lambda = 546\,\text{m}\mu$ näher untersucht wurde[1]).

Die Absorptionsspektren.

Von den vier Reaktionskomponenten wurden bis jetzt die Spektren von *A*, *B* und BH_2 in wäßriger Lösung photographisch untersucht; die *A*- und *B*-Absorptionen im Sichtbaren wurden außerdem ermittelt durch Messungen mit dem König-Martens-Spektrophotometer für die *Hg*-Linien und mit Selensperrschichtphotozelle und Spiegelgalvanometer für quasimonochromatisches Licht verschiedener Wellenlängen unter Verwendung des Jenaer Dispersionsfilters als Monochromator[2]). Eine befriedigende Untersuchung des AH_2-Absorptionsspektrums stößt auf erhebliche Schwierigkeiten wegen der großen Luftempfindlichkeit und vor allem, weil die Verbindung von der absorbierten Strahlung, z. B. vom *Hg*-Licht, $\lambda = 366\,\text{m}\mu$ adiabatisch in ein angeregtes Akzeptormolekül A^* und H_2 zerlegt wird: $AH_2 + h\nu \rightarrow A^*H_2 \rightarrow A^* + H_2$. Wir haben hier eine sehr ausgeprägte Prädissoziation[3]), und dasselbe gilt, obwohl lange nicht so stark hervortretend, für das BH_2-Molekül durch absorbierte Strahlen kürzerer Wellenlänge (vgl. Fig. 3).

In dieser Arbeit interessierten vor allem die *A*- und *B*-Absorptionen. Während die langwellige Grenze des *B*-Spektrums sich ziemlich scharf festlegen läßt, scheinen für das *A*-Spektrum im roten Wellenlängengebiet ($\lambda \sim 720$ bis $580\,\text{m}\mu$) verwickelte Verhältnisse vorzuliegen, da das photographische Plattenmaterial (sechs verschiedene Aufnahmen) nicht einstimmig ist. Vor allem ist eine Änderung des ganzen Absorptionsbandes mit der Farbstoffkonzentration zu erkennen, was besonders deutlich aus Messungen mit Photozelle hervortritt, und das ist nach anderen Erfahrungen nicht unerwartet.

---

[1]) Holst, G., Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 109. [2]) Holst, G., Z. wiss. Photogr. (1937) im Druck. [3]) Holst, G., Nature **139** (1937) 285.

Das Absorptionsband im Rot ist sehr ausgedehnt, und es hat wirklich den Anschein, als wäre es aus zwei zusammenfließenden Teilbanden aufgebaut, aber ein gleichzeitiges Vorhandensein von zwei diskreten Maxima läßt sich durch Ausmessen der Plattenschwärzungen schwerlich feststellen. Die Form und Breite hängt mit der Farbstoffkonzentration zusammen; das Maximum kann entweder wie gewöhnlich, bei den kleineren Konzentrationen, bei $\lambda \sim 660$ bis 670 mμ (Fig. 2) oder bei $\lambda \sim 610$ bis 620 mμ (Fig. 1) am deutlichsten hervortreten. Im letzten Falle ist aber stets ein Wendepunkt auf der Kurve bei den größeren Wellenlängen zu erkennen. Durch Messungen mit Photozelle (quasimonochromatisches Licht) im roten und gelben Spektralgebiete ($\lambda \sim 550$ bis 680 mμ) wurde eine deutliche Rotverschiebung des Absorptionsmaximums und ein Schmälerwerden des Bandes mit abnehmender Konzentration beobachtet, wobei gleichzeitig der molekulare Extinktionskoeffizient stark ansteigt und einem maximalen Grenzwert (bei unendlicher Verdünnung) zustrebt. Dabei ist allerdings zu bemerken, daß die Breite der benutzten Spektralintervalle im roten Bezirk kaum kleiner als 20 mμ gesetzt werden kann. Da die absoluten Zahlenwerte der nach dieser ziemlich groben Methode erhaltenen Resultate im roten Bezirk ($\lambda \sim 600$ bis 700 mμ) auch recht erheblich von den photographischen abweichen, lege ich ihnen vorläufig nicht denselben Wert bei, aber die große Veränderung des Absorptionsbandes mit der Farbstoffkonzentration ist doch außer allem Zweifel gestellt.

Die Absorptionsspektren im Sichtbaren und Ultravioletten wurden nach der Netzmethode von WINTHER[1]) mit einem Hilgerschen Quarzspektrographen (E 2) aufgenommen, und die verwendeten Platten waren gewöhnlich „Ilford Process" oder „Agfa Isochrom". Für die Aufnahmen im äußersten Quarzultraviolett ($\lambda < 250$ mμ) wurden sie mit einer Lösung von 0·5 g Vaselin in 100 cm^3 Petroläther sensibilisiert. Die A- und B-Spektren im Sichtbaren wurden nach derselben Methode in einem Glasprismenspektrographen (B-Spektrum) und in einem Gitterspektrographen größerer Dispersion mit dem Licht zweiter Ordnung (A-Spektrum) untersucht. Dabei wurden die Platten „Ilford rapid process panchromatic" oder die sehr rotempfindlichen „Ilford new hypersensitive panchromatic" verwendet.

Das vollständige Zahlenmaterial der Ausmessungen wird hier nicht mitgeteilt, sondern nur die aus den errechneten Mittelwerten konstruierten logarithmischen Extinktionskurven.

---

[1]) WINTHER, CHR., Z. wiss. Photogr. **22** (1923) 125 bis 130.

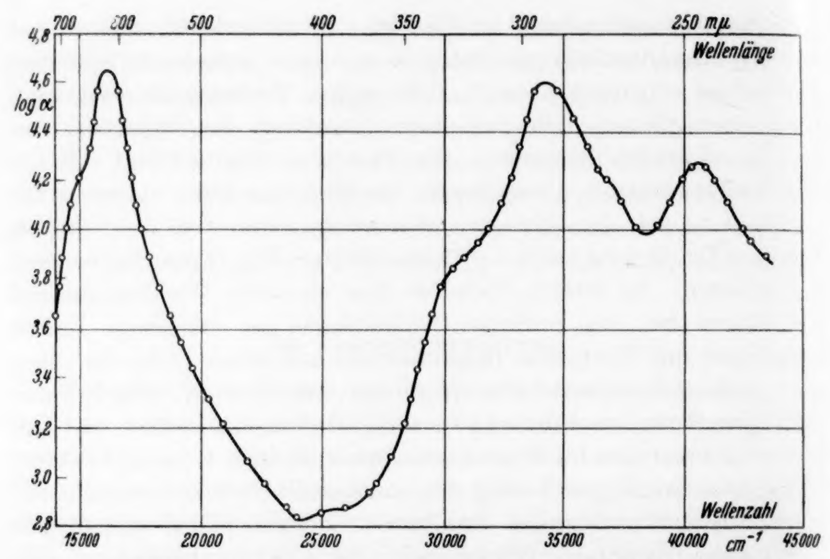


Fig. 1. Methylenblauabsorptionsspektrum für eine Farbstoffkonzentration $= 1 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter in wäßriger Lösung, im Quarzspektrographen aufgenommen. α = mol. dekad. Extinktionskoeffizient.

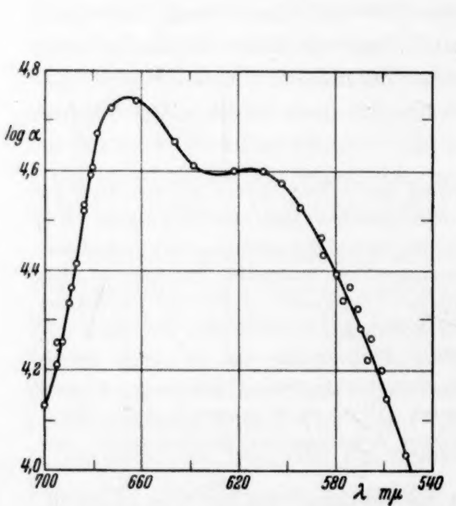


Fig. 2. Methylenblauabsorptionsspektrum im roten und gelben Wellenlängengebiet für eine Farbstoffkonzentration $= 1 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter im Gitterspektrographen aufgenommen.

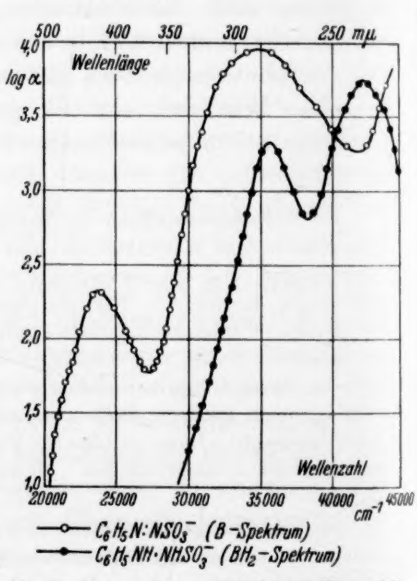


Fig. 3. Absorptionsspektren von Benzoldiazosulfonat und Phenylhydrazinsulfonat in 0·002 bis 0·040 mol. wäßrigen Lösungen.

Der photochemische Reaktionsmechanismus.

Unter der Annahme, daß die Licht- und Dunkelreaktionen ungestört nebeneinander verlaufen, läßt sich die Geschwindigkeit der reinen Lichtreaktion durch Subtraktion der zwei Geschwindigkeiten bestimmen. Die photochemische Reaktionsgeschwindigkeit erweist sich bei vollständiger Absorption und konstanter Lichtintensität als konstant und ist auch innerhalb der untersuchten — allerdings ziemlich engen — Grenzen praktisch unabhängig von den Konzentrationen der Reaktionskomponenten, d. h. von nullter Ordnung. Dabei ist jedoch zu betonen, daß die molare Konzentration des Wasserstoffdonators (BH_2) stets wesentlich (zehn- bis zwanzigmal) größer ist als diejenige des photoaktiven Wasserstoffakzeptors (A). Bei höheren Konzentrationen von BH_2 wird die simultane Dunkelreaktion zu schnell, bei niedrigeren — die Gegenstand künftiger Untersuchungen sein wird — wird wohl der Verlauf nicht mehr von nullter Ordnung sein, sondern allmählich einen monomolekularen Charakter annehmen, entsprechend einer bimolekularen Dunkelreaktion, wenn der chemische Mechanismus, d. h. die Reaktionsweise der aktivierten Moleküle, in beiden Fällen derselbe ist.

Der Reaktionsverlauf läßt sich folgendermaßen darstellen: Aktivierung durch Lichtabsorption:

$$A + h\nu \xrightarrow{k_1} A^*. \tag{1}$$

Innere und äußere Desaktivierung durch Fluorescenzausstrahlung bzw. unelastische Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen oder irgend anderen Molekülen[1]):

$$A^* \xrightarrow{k_2} A + h\nu',\ \text{Wärme}. \tag{2}$$

Sekundäre Reaktion zwischen A^* und BH_2:

$$A^* + BH_2 \xrightarrow{k_3} AH_2 + B. \tag{3}$$

Die Bildungsgeschwindigkeit der aktivierten Moleküle:

$$\frac{d(A^*)}{dt} = k_1 \cdot E_{\text{abs.}} - k_2 \cdot (A^*) - k_3 \cdot (A^*) \cdot (BH_2), \tag{4}$$

wo $E_{\text{abs.}}$ die pro Zeit- und Volumeneinheit absorbierte Strahlungsenergie in Einstein/Liter · Minute ist (1 Einstein $= Nh\nu$).

[1]) Bei äußerer spezifischer Desaktivierung durch Stöße (vgl. Fluorescenzauslöschung) kommt natürlich auch die Desaktivatorkonzentration mit. So ist es hier aus verschiedenen Gründen möglich, daß wir mit einer Selbstdesaktivierung der Farbstoffmoleküle nach: $A^* + A \rightarrow 2\,A +$ Wärme zu rechnen haben (vgl. die Messung der Dunkelreaktion weiter unten).

Es stellt sich bei der Bestrahlung in kurzer Zeit eine stationäre Konzentration der aktivierten A-Moleküle ein. Im photostationären Zustand ist $d(A^*)/dt = 0$, und also:

$$(A^*) = \frac{k_1 \cdot E_{\text{abs.}}}{k_2 + k_3 \cdot (BH_2)}. \tag{5}$$

Daraus ergibt sich die photochemische Umsetzung:

$$-\frac{d(A)}{dt} = \frac{k_1 \cdot E_{\text{abs.}} \cdot (BH_2)}{k_2/k_3 + (BH_2)} = \gamma \cdot E_{\text{abs.}} \tag{6}$$

Die Quantenempfindlichkeit wird somit:

$$\gamma = \frac{k_1 \cdot (BH_2)}{k_2/k_3 + (BH_2)}. \tag{7}$$

Bei genügender Konzentration des Wasserstoffdonators, d. h. $(BH_2) \gg (A)$ ist nun (BH_2) während des ganzen Versuches praktisch konstant und deshalb auch γ (vgl. jedoch die Abweichungen für $\lambda \sim 667\,\mathrm{m}\mu$). Wenn ferner k_2/k_3 gegenüber (BH_2) klein ist, d. h. wenn die mittlere Lebensdauer der angeregten Moleküle verhältnismäßig viel größer als die Zeit zwischen zwei $A^* - BH_2$-Stößen ist, so wird γ von (BH_2) unabhängig sein und wesentlich durch den Aktivierungsfaktor k_1, d. h. den zur Aktivierung führenden Bruchteil der absorbierten Lichtquanten, gegeben.

Diese Verhältnisse findet man tatsächlich auch gelegentlich realisiert, und derselbe Reaktionsmechanismus wurde schon 1913 von Bodenstein[1]) für die von Luther und Forbes[2]) untersuchte Chininoxydation durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung vorgeschlagen und in guter Übereinstimmung mit den Experimenten gefunden.

Die vollständige Kinetik unter Berücksichtigung der Dunkelreaktionen:

$$A + BH_2 \underset{k_5}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} AH_2 + B \tag{8}$$

wird durch die folgende Gleichung dargestellt:

$$-\frac{d(A)}{dt} = \frac{k_1 \cdot (BH_2)}{k_2/k_3 + (BH_2)} \cdot E_{\text{abs.}} + k_4 \cdot (A) \cdot (BH_2) - k_5 \cdot (AH_2) \cdot (B). \tag{9}$$

Gegen Ende der Reaktion ist stets das zweite Glied rechts zu vernachlässigen, d. h. $\gamma \cdot E_{\text{abs.}} \gg k_4 \cdot (A) \cdot (BH_2)$, und der stationäre Endzustand bei vollständiger Sauerstofffreiheit und hinreichender B-Konzentration wird durch die folgende Beziehung gegeben:

Erster Grenzfall:

$$(AH_2)_{\text{stat.}} = \gamma \cdot E_{\text{abs.}}/k_5 \cdot (B) \tag{10}$$

(reine B-Hemmung).

---

[1]) Bodenstein, M., Z. physik. Chem. **85** (1913) 329. [2]) Luther, R. und Forbes, G. S., J. Amer. chem. Soc. **31** (1909) 770.

Die Geschwindigkeit der in den vorliegenden Versuchen stets vorhandenen Farbstoffrestitution durch den Luftsauerstoff:

$$d(A)/dt = k'_5 \cdot (AH_2), \tag{11}$$

wo wir die unbekannte, quasistationäre O_2-Konzentration in die Konstante k'_5 mit hineinziehen, läßt sich experimentell durch Extinktionsmessungen nach dem Aufhören der Belichtung im stationären Endzustande ermitteln. Wir haben hier (bei niedriger B-Konzentration) analog:

Zweiter Grenzfall:

$$(AH_2)_{\text{stat.}} = \gamma \cdot E_{\text{abs.}} / k'_5 \tag{12}$$

(reine O_2-Hemmung).

Allgemein gilt unter den obengenannten Bedingungen für die gemessene Geschwindigkeit:

$$-\frac{d(A)}{dt} = \gamma \cdot E_{\text{abs.}} + k'_4 \cdot (A) - k'_5 \cdot (AH_2), \tag{13}$$

wo wir also die Dunkelreaktionen als pseudomonomolekulare angesehen haben. Das ist nun allerdings nicht immer hier realisiert, häufig kommen doch die experimentellen Resultate den nach diesem Ansatz berechneten Werten sehr nahe.

Wir setzen:

$$(A) = c \quad \text{und} \quad (A) + (AH_2) = a$$

und integrieren die letzte Differentialgleichung. Wir erhalten aus:

$$-\frac{dc}{dt} = \gamma \cdot E_{\text{abs.}} + k'_4 \cdot c - k'_5 \cdot (a - c) \tag{14}$$

$$c = \frac{(\gamma \cdot E_{\text{abs.}} + k'_4 \cdot a) \cdot e^{-(k'_4 + k'_5) \cdot t} - \gamma \cdot E_{\text{abs.}} + k'_5 \cdot a}{k'_4 + k'_5}. \tag{15}$$

Für $k'_4 \sim 0$, was häufig hier erfüllt ist, ergibt sich:

$$c = a - \frac{\gamma \cdot E_{\text{abs.}}}{k'_5} (1 - e^{-k'_5 \cdot t}). \tag{16}$$

Da ferner für die Messungen mit der ersten Apparatur k'_5 sich zwischen 0·01 und 0·02 bewegt (im Mittel rund 0·015), so findet man, daß die Größe $e^{-k'_5 \cdot t}$ für $t = 180$ Min. etwa 0·09 und für $t = 240$ Min. 0·027 ist, d. h. nach 3 bis 4 Stunden hat sich der stationäre Endzustand bei praktisch vollständiger Absorption eingestellt. Wenn $E_{\text{abs.}}$, wie in den Versuchen mit der zweiten Apparatur, während der Reaktion stetig abnimmt, wird die Integration der Geschwindigkeitsgleichung wesentlich komplizierter, und man wird am besten die ursprüngliche Differentialgleichung heranziehen.

Die Versuchsanordnungen.

I. Erste Apparatur.

In dieser Apparatur[1]) (in dem Photochemisch-photographischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Kopenhagen) wurde stets mit praktisch vollständiger Absorption während der ganzen Versuche gearbeitet. Als Lichtquelle wurde eine vertikal brennende Quarz-Quecksilberlampe benutzt. Die Bestrahlungsküvette, 2 cm Schichtdicke, und die daneben in einem Blechkasten stehende Dunkelküvette befanden sich beide in einem Wasserthermostaten von 20·0° ± 0·1° C, und die zur Aussonderung der gelben bzw. grünen *Hg*-Linien verwendeten Filterlösungen waren in Küvetten dicht vor der Lichtreaktionsküvette untergebracht.

Als Lichtfilter wurden die folgenden Lösungen benutzt:

Für $\lambda = 579$ mμ[2]): 15 g $K_2Cr_2O_7$, 3·5 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, 1 cm³ konz. H_2SO_4 in 300 cm³ H_2O. Schichtdicke 3 cm.

Für $\lambda = 546$ mμ[3]): Didymnitrat, 30%ige Lösung, 1 cm Schichtdicke; 1 Teil Nickelchlorid, krist. + 1 Teil Wasser, 3 mm Schichtdicke; Tartrazin, 0·4%ige Lösung, 1 cm Schichtdicke. Zur Absorption der Ultrarotstrahlung wurde eine 30%ige schwefelsaure Ferroammoniumsulfatlösung in 2 cm Schichtdicke benutzt.

Die Energiemessungen wurden mit einer Hilger-Spaltthermosäule und Siemens-Spiegelgalvanometer mit Fernrohr und Skala ausgeführt. Die in einem großen Reagenzglas befindliche Thermosäule war bei den Messungen mit der Spaltöffnung an genau derselben Stelle angeordnet wie die Vorderebene der Reaktionsküvette. Es wurden Messungen vor und nach den Belichtungsversuchen ausgeführt, wobei gleichzeitig die Spannung der Lampe abgelesen wurde. Durch Eichkurven über die Spannungsabhängigkeit der Lichtintensität für die zwei Wellenlängen und regelmäßige Kontrolle der Spannung konnte die während der Belichtungsversuche einstrahlende Energie (nach Korrektion des Reflexionsverlustes in der Reagenzglas-Luftgrenzfläche um 8%) erhalten werden. Für die Umrechnung der beobachteten Galvanometerausschläge in absolute Energiewerte — ich rechne hier stets die absorbierte Energie in Einstein — war die Eichung der Thermosäule-Galvanometerkombination mit der Hefnerlampe von Herrn Prof. Winther früher ausgeführt und der erhaltene Wert mir gütigst überlassen. Bei vollständiger Absorption erhält man durch Division der pro Zeiteinheit einstrahlenden Energie (in Einstein/cm² · Minute) mit der Schichtdicke (in Zentimeter) sofort den Absorptionseffekt (in Einstein/cm³ · Minute). Durch Multiplikation mit 10^3 ergibt sich dann eine in Anschluß an die gemessene Konzentrationsänderung (in Mol/Liter · Minute) zweckmäßige Rechengröße: Einstein/Liter · Minute.

Während der Versuche perlte sowohl durch die Licht- als die Dunkelreaktionslösung ein feiner, gleichmäßiger Stickstoffstrom, erstens um möglichst identische Bedingungen in beiden Lösungen zu erhalten, und zweitens um ein homogenes Stofffeld bei der Belichtung zu gewähren. Dies ist bei den hier vorhandenen Licht-

---

[1]) Vgl.: Winther, Chr., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 41 bis 48.

[2]) Nach N. R. Dhar (The Chemical Action of Light, S. 59). Dieses Filter läßt nach Privatmitteilung von Herrn Prof. Winther 2·5% rotes und etwa 5% ultrarotes Licht durch, was bei den energetischen Messungen zu berücksichtigen ist.

[3]) Von Herrn Prof. Winther überprüft.

intensitäten und der verwendeten analytischen Methodik zur Verfolgung der Reaktion (Herausnehmen kleiner Proben aus der Lösung und Messung der jeweiligen Extinktion in dem König-Martens-Spektrophotometer) unbedingt notwendig. Es hat sich nämlich gezeigt, daß bei ungenügender Rührung undefinierte Verhältnisse bei den Probeentnahmen vorliegen. Durch die in der Vorderzone schnell fortschreitende Lichtreaktion wird ein von der Diffusion nur sehr unvollständig kompensiertes Konzentrationsgefälle unterhalten. Der Gasstrom wurde einer Stickstoffbombe entnommen und durch eine Spiralwaschflasche mit alkalischer Natriumhydrosulfitlösung geleitet zur notdürftigen Absorption des Sauerstoffs. Es ist nicht zu verschweigen, daß die Durchströmung des Gases einen deutlich hemmenden Einfluß auf die Dunkelreaktion hatte, denn Vergleichsversuche über die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Stickstoffdurchströmung haben durchaus größere Werte gegeben. Ob dies lediglich in einer unvollständigen Sauerstoffbeseitigung liegt, oder ob auch irgend andere Umstände mitspielen, bleibe hier dahingestellt, die Hauptsache ist jedoch, daß möglichst identische Verhältnisse für die parallel gemessenen Licht- und Dunkelreaktionen geschaffen werden, und das ist hier nur durch irgendeinen Rührungsvorgang zu erreichen.

Die aus den Küvetten zu bestimmten Zeiten herausgenommenen Proben waren meistens etwa 2 cm³; sie wurden direkt in eine kleine Spezialküvette von 0·448 cm Schichtdicke (von Herrn Ingenieur E. H. Mynster bestimmt und mir gütigst mitgeteilt) einpipettiert, und die Extinktionen im Spektrophotometer möglichst schnell gemessen. Durch vorher ausgeführte Eichungsversuche über die Extinktion bei verschiedenen bekannten Farbstoffkonzentrationen, konnte die jeweils vorhandene Konzentration und die Absorption der Lichtreaktionsmischung ermittelt werden.

II. Zweite Apparatur.

In dieser Anordnung (im Chemischen Institut der Universität zu Lund) wurde mit unvollständiger Lichtabsorption gearbeitet, und die analytische Verfolgung der photochemischen Reaktion geschah durch Messungen mit Spiegelgalvanometer und Photozelle bzw. Thermosäule im Strahlengang hinter dem Reaktionsgefäß. Die Einzelheiten der Apparatur, sowie die Prüfung derselben durch relative energetische Messungen wird an anderer Stelle beschrieben[1]). Die Lichtquelle war eine Osram-Punktlichtlampe, Type 4 G, die vom städtischen Leitungsnetz (120 Volt) gespeist wurde. Die Stromstärke war etwa 4 A und die Spannung 50 Volt. Unter diesen Bedingungen entspricht die Energieverteilung des von der Lampe innerhalb des sichtbaren Spektralgebietes emittierten Lichtstroms sehr nahe derjenigen eines Schwarzstrahlers von 2800° bis 3000° absoluter Temperatur, wie durch besondere Messungen festgestellt wurde. Die erforderliche Monochromatisierung wurde mit dem Jenaer Dispersionsfilter vorgenommen. Dabei wurde die kleine kreisförmige Wolfram-Leuchtelektrode von etwa 20 mm² Oberfläche (5·2 mm Durchmesser) in natürlicher Größe in der Filterblende mittels einer Linsenkombination abgebildet, wobei das Streulicht gleichzeitig abgeschirmt wurde. Das aus der Blendenöffnung austretende, praktisch monochromatische Filterlicht wurde mit einer Sammellinse (6 cm Durchmesser) parallel gemacht. In diesem Strahlenbündel befand sich die zylindrische Reaktionsküvette von 3 cm Schichtdicke und 4·6 cm innerem Durch-

[1]) Holst, G., Z. wiss. Photogr. (im Druck).

messer. Die erforderliche Temperaturkonstanz des Dispersionsfilters sowie der Küvette wurde durch schnelle Wasserzirkulation durch den Filterkasten bzw. dem Mantel des doppelwandigen Küvettenhalters erreicht. Hinter der Küvette kam entweder die Selensperrschichtphotozelle (Fabrikat: Süddeutsche Apparatefabrik, Nürnberg) oder die Thermosäule (MOLLS kleine Oberflächenthermosäule). Sie waren mit einem Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun verbunden. Die Messungen geschahen mit Fernrohr und Skala in 2·60 m Entfernung, wobei die Stromempfindlichkeit $1{\cdot}54 \cdot 10^{-8}$ A/mm betrug. Die Messungen mit dieser Apparatur wurden bisher hauptsächlich im roten Spektralgebiete für $\lambda \sim 667$ mμ (mittlere Spektralbreite etwa 20 bis 25 mμ) vorgenommen, da die Lichtintensität hier am größten ist. Die Energiewerte (Φ_λ) der bei verschiedenen mittleren Wellenlängen (λ), d. h. bei verschiedenen Filtertemperaturen, gelieferten quasimonochromatischen Spektralbanden lassen sich nämlich angenähert durch die folgende Formel ausdrücken[1]: $\Phi_\lambda = a \cdot e^{-b/\lambda}$, wo a und b Konstanten sind, und man sieht daraus, daß die Lichtenergie sehr schnell mit abnehmender Wellenlänge sinkt.

Die Messungen mit der ersten Apparatur.

1. Die Eichung der Meßküvette ($d = 0{\cdot}448$ cm) mit *Hg*-Licht, $\lambda = 546$ mμ im König-Martens-Spektrophotometer.

Tabelle 1.
Mb-Lösung ohne Gegenwart von *Ox*.

(*Mb*) Mol/Liter	*E*
$5{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	2·515
$4{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	1·890
$3{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	1·335
$2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	1·090
$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	0·820
$1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	0·360
$5{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	0·170

Tabelle 2.
Mb-Lösung in Gegenwart von (*Ox*) = 0·005 Mol/Liter.

(*Mb*) Mol/Liter	*E*
$5{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	2·335
$4{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	1·760
$3{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	1·250
$2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	1·030
$2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	0·805
$1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	0·370
$5{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	0·190

E = Extinktion (in der Tabelle 2 bedeutet *E* die totale Extinktion von *Mb* und *Ox*).

2. Absorptionen in 2-cm-Rohr für die *Hg*-Linien: $\lambda = 579$ und 546 mμ.

Tabelle 3. $\lambda = 579$ mμ.

(*Mb*) Mol/Liter	*E*	*A*
$5{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	2·00	0·99
$4{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	1·52	0·97
$3{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	1·10	0·92
$2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	0·70	0·80
$1{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	0·33	0·53
$5{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	0·155	0·30

Tabelle 4. $\lambda = 546$ mμ.

(*Mb*) Mol/Liter	*E*	*A*
$1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	1·67	0·98
$8{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	1·28	0·95
$6{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	0·93	0·88
$5{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	0·76	0·82
$4{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	0·59	0·74
$3{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	0·42	0·62
$2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	0·27	0·46
$1{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	0·13	0·26

[1]) HOLST, G., loc. cit.

Aus den Tabellen 3 und 4 sehen wir, daß die Absorption der Farbstofflösung in 2 cm Schichtdicke für $\lambda = 579$ bzw. 546 mμ bei *Mb*-Konzentration $> 5 \cdot 10^{-5}$ bzw. $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter vollständig ist. Wenn wir deshalb in den photochemischen Versuchen mit einer Ausgangskonzentration von etwa $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter arbeiten, verläuft die Farbstoffreduktion bis zu 90- bzw. 80% iger Umsetzung unter praktisch vollständiger Absorption.

3. Die Dunkelreaktion: $A + BH_2 \rightarrow AH_2 + B$ bei 20·0° in entlüfteter 0·001 norm. *HCl*-Lösung, $p_H = 3·0$, ohne Stickstoffdurchströmung, im Spektrophotometer gemessen.

In den Tabellen 5, 6 und 7 sind drei Versuche mit verschiedenen Konzentrationen der Komponenten wiedergegeben.

Es bedeutet:

t = Zeit in Minuten nach der Mischung.
E_t = Extinktion für $\lambda = 546$ mμ zur Zeit t.
c_t = *Mb*-Konzentration in Mol/Liter zur Zeit t.
k = pseudomonomolekulare Geschwindigkeitskonstante.
d = Schichtdicke der Meßküvette.

Tabelle 5. $c_0 = 1 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = 2 \cdot 10^{-2}$. $d = 2$ cm.

t	E_t	$c_t \cdot 10^5$	k
8	1·577	9·5	
			0·009
20	1·390	8·5	
			0·012
29	1·225	7·6	
			0·009
40	1·092	6·9	
			0·011
51	0·961	6·1	
			0·010
63	0·838	5·4	
			0·011
78	0·689	4·6	
		Mittelwert:	0·010

Tabelle 6. $c_0 = 5 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = 2 \cdot 10^{-2}$. $d = 0·448$ cm.

t	E_t	$c_t \cdot 10^4$	k
5	2·440	4·9	
			0·0048
30	2·087	4·35	
			0·0047
40	1·986	4·15	
			0·0037
50	1·903	4·0	
			0·0026
60	1·834	3·9	
			0·0029
70	1·766	3·8	
			0·0036
85	1·668	3·6	
		Mittelwert:	0·0037

Tabelle 7. $c_0 = 5 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = 5 \cdot 10^{-3}$. $d = 0·448$ cm.

t	E_t	$c_t \cdot 10^4$	k
10	2·520	5·0	
			0·0010
30	2·438	4·9	
			0·0014
45	2·389	4·8	
			0·0014
60	2·339	4·7	
			0·0011
120	2·132	4·4	
			0·0009
200	1·934	4·1	
			0·0016
300	1·608	3·5	
			0·0017
450	1·226	2·7	
		Mittelwert:	0·0013

In diesen Versuchen wurde das Verhältnis der Ausgangskonzentrationen $(BH_2)/(A)$ zwischen den Grenzen 200 und 10 variiert. Während in den letzten zwei Versuchen, wo $(A)_{t=0} = 5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter ist, die Konstanten mit grober Näherung proportional den entsprechenden BH_2-Konzentrationen sind, finden wir in dem ersten Versuch für eine fünfmal kleinere Farbstoffkonzentration eine wesentlich größere Geschwindigkeitskonstante. Das ist interessant und läßt sich in Beziehung zu der Konzentrationsabhängigkeit anderer Eigenschaften des Farbstoffes setzen. So wissen wir z. B., daß das Redoxpotential mit abnehmender Konzentration sich nach positiveren Werten verschiebt[1]). Das langwellige Absorptionsband mit Maximum im Rot unterliegt gleichzeitig einer durchgreifenden Veränderung (Rotverschiebung und Steigerung zu hohen Werten) und auch das bei kleineren Konzentrationen (von der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-4} Mol/Liter) hervortretende schwache Absorptionsband an der kurzwelligen Grenze des sichtbaren Spektralgebietes[2]) besitzt schon eine derartige Störungsempfindlichkeit, daß es bei Konzentrationen von der Größenordnung 10^{-3} Mol/Liter (vgl. Fig. 1) nicht mehr zu erkennen ist. Dagegen liegen die Absorptionsbanden im ferneren Quarzultraviolett, die inneren, von den Wechselwirkungen der Nachbarmoleküle unbeeinflußten Elektronenschwingungen ihren Ursprung verdanken, sehr stabil gegen Konzentrationsänderungen[2]) (vgl. Fig. 1). Auch die Fluorescenzintensität (Φ_c) in den störungsempfindlichen Absorptionsgebieten dürfte höchstwahrscheinlich mit abnehmender Farbstoffkonzentration (c) ein Anwachsen etwa nach der bekannten Exponentialformel PERRINS: $\Phi_c = \Phi_0 \cdot e^{-k \cdot c}$ aufweisen. Kurz, die Farbstoffmoleküle können ihre individuelle, maximale Aktivität, sei es rein dunkelchemisch, elektrochemisch oder lichtchemisch, erst bei sehr niedrigen Konzentrationen entfalten. Diese Tatsachen sind besonders für die chemische Reaktionsfähigkeit der durch Lichtabsorption angeregten Farbstoffmoleküle von ausschlaggebender Bedeutung, denn die natürliche mittlere Lebensdauer der aktivierten Moleküle, die durch die zeitliche Häufigkeit der spontanen Strahlungsemissionen gegeben ist, wird demnach erst in großer Verdünnung vorhanden sein. Eine eingehende Untersuchung über die Konzentrationsabhängigkeit der photochemischen Quantenausbeute bei verschiedenen Wellenlängen dürfte deshalb über diese

[1]) HOLST, G., Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 124. [2]) Siehe: KORTÜM, G., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 260, Fig. 1.

Verhältnisse, und insbesondere auch über die Tragweite des BODENSTEIN-Mechanismus klärende Aufschlüsse bringen[1]).

4. Die Energiemessungen.

Der Absorptionseffekt ($E_{abs.}$) in Einstein/Liter · Minute bei vollständiger Absorption wurde nach der folgenden Formel berechnet:

$$E_{abs.} = R \cdot \frac{s}{s_0} \cdot \frac{900 \cdot 60 \cdot 10^3}{N \cdot h \cdot \nu \cdot d}.$$

Hier bedeutet:

- s den beobachteten Galvanometerausschlag in Millimetern.
- s_0 den Ausschlag für die Hefnerlampe in 1 m Entfernung von der Thermosäule ($s_0 = 98{\cdot}8$ mm).
- R den Korrektionsfaktor für die Reflexion und Brechung im Schutzglasrohr der Thermosäule ($R = 1{\cdot}08$).
- N $6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$ die AVOGADROsche Zahl.
- h $6{\cdot}55 \cdot 10^{-27}$ Erg · sec das PLANCKsche Wirkungsquantum.
- $\nu = c/\lambda$ die Frequenz des Lichts von der Wellenlänge λ (579 und 546 mμ).
- c die Lichtgeschwindigkeit ($3 \cdot 10^{10}$ cm/sec).
- d 2 cm die Schichtdicke der Reaktionsküvette.

Die von der Hefnerlampe gelieferte Energie wurde zu 900 Erg/cm² · sec in 1 m Entfernung gesetzt.

Für $\lambda = 579$ mμ (DHAR-Filter) ist mit einem Abzug von 5% für die durchgelassene Ultrarotstrahlung zu rechnen (vgl. S. 180, Fußnote 2).

Wir erhalten hieraus die folgenden Ausdrücke:

$$E_{abs.}^{579} = 1{\cdot}37 \cdot s \cdot 10^{-7}$$
$$E_{abs.}^{546} = 1{\cdot}35 \cdot s \cdot 10^{-7}.$$

---

[1]) Es ist wohl a priori auch denkbar, daß in dem γ-Ausdruck (7):

$$\gamma = \frac{k_1 \cdot (BH_2)}{k_2/k_3 + (BH_2)} \quad k_1 \sim 1$$

ist (Gültigkeit des EINSTEIN-Postulates für den Aktivierungsprozeß), d. h. jedes absorbierte Lichtquant liefert ein reaktionsfähiges, allerdings kurzlebiges Farbstoffmolekül. Dann wird für $\gamma \sim 0{\cdot}1$, wie ersichtlich, k_2/k_3 nicht mehr gegenüber (BH_2) zu vernachlässigen, sondern größer als (BH_2) sein, und wir müssen einen mit zunehmender BH_2-Konzentration stark wachsenden γ-Wert erhalten, auch wenn $(BH_2) \gg (A)$ ist. Dagegen wird γ immer mit zunehmender Farbstoffkonzentration abnehmen, denn einerseits sahen wir durch die Untersuchung der Dunkelreaktion: $A + BH_2 \rightarrow AH_2 + B$, daß die Geschwindigkeitskonstante (k_4) mit abnehmender A-Konzentration wächst, was wohl eine entsprechende Änderung der Konstante k_3 der photochemischen Sekundärreaktion zur Folge haben muß; andererseits wissen wir, daß die Desaktivierungskonstante k_2 mit zunehmender Farbstoffkonzentration wächst, und somit muß k_2/k_3 auch mit steigender Farbstoffkonzentration a fortiori zunehmen. Ob die kleinen γ-Werte bei den benutzten BH_2-Konzentrationen vorwiegend auf einen niedrigen k_1-Wert zurückzuführen sind, oder ob die letzte Betrachtungsweise den Tatsachen besser entspricht, können nur weitere Versuche entscheiden.

5. Die photochemischen Messungen.

Die Tabellen 8, 9, 10, 11 und 12 enthalten Versuchsreihen für $\lambda = 579$ mμ. Die Tabellen 13 und 14 für $\lambda = 546$ mμ.

Es bedeutet:

a Totalkonzentration des Farbstoffs in Mol/Liter.
E Extinktion für $\lambda = 546$ mμ und $d = 0·448$ cm.
A Absorption in 2 cm Schichtdicke.
t Zeit in Minuten nach Beginn der Belichtung.
$c_{gef.}$ experimentell gefundene Farbstoffkonzentration in Mol/Liter.
$\Delta c/\Delta t$ experimentell gefundene Umsetzung in Mol/Liter · Minute.
$c_{ber.}$ nach der Formel (15) bzw. (16) berechnete Farbstoffkonzentration.

Tabelle 8. $a = 4 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = 1 \cdot 10^{-2}$. $k_4' = 0·001$. $s = 286$. $E_{abs.} = 3·92 \cdot 10^{-5}$.

t	E	$c \cdot 10^4$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	$k_4' \cdot c \cdot 10^6$	$\gamma \cdot E_{abs.} \cdot 10^6$	γ
0	1·680	3·63				
5	1·547	3·41	4·4	0·3	4·1	0·105
10	1·432	3·19	4·4	0·3	4·1	0·105
15	1·298	2·94	5·0	0·3	4·7	0·120
20	1·179	2·71	4·6	0·3	4·3	0·110
30	0·953	2·26	4·5	0·2	4·3	0·110
40	0·735	1·82	4·4	0·2	4·2	0·107
50	0·546	1·41	4·3	0·2	4·1	0·105
60	0·346	0·96	4·5	0·1	4·4	0·112
70	0·218	0·64	3·2	—	—	—
80	0·126	0·38	2·6	—	—	—
100	0·137	0·42	Stationärer			
120	0·116	0·36	Zustand			
140	0·120	0·37			4·3	0·110
				Mittelwerte:	4·3	0·109

Tabelle 9. $a = 5 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = 5 \cdot 10^{-3}$. $s = 290$. $E_{abs.} = 3·97 \cdot 10^{-5}$.

t	E	$c \cdot 10^4$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	$k_4' \cdot c \cdot 10^6$	$\gamma \cdot E_{abs.} \cdot 10^6$	γ
0	2·390	4·82				
5	2·213	4·53	5·8	0·8	5·0	0·126
10	2·072	4·31	4·4	0·8	3·6	0·091
15	1·892	4·01	6·0	0·8	5·2	0·131
20	1·764	3·78	4·6	0·7	3·9	0·098
30	1·559	3·43	3·5	0·5	3·0	0·076
40	1·311	2·96	4·7	0·4	4·3	0·109
50	1·144	2·63	3·3	0·2	3·1	0·078
60	0·960	2·28	3·5	—	3·5	0·089
70	0·778	1·86	4·2	—	4·2	0·106
80	0·620	1·57	2·9	—	—	—
90	0·473	1·25	3·2	—	—	—
100	0·327	0·91	3·4	—	—	—
120	0·226	0·66	2·5	—	—	—
140	0·214	0·63	Stationärer			
160	0·212	0·63	Zustand		4·3	0·108
				Mittelwerte:	4·0	0·101

Tabelle 10. $a = 5 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = 5 \cdot 10^{-3}$. $s = 295$. $E_{abs.} = 4.04 \cdot 10^{-5}$. $\gamma = 0.11$.

t	E	$c_{gef.} \cdot 10^4$	$c_{ber.} \cdot 10^4$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$
0	2.513	5.00	—	4.2
5	2.374	4.79	—	4.0
10	2.245	4.59	4.57	4.4
15	2.107	4.37	—	2.6
20	2.032	4.24	4.18	3.7
30	1.819	3.87	3.83	2.7
40	1.659	3.60	3.52	2.4
50	1.523	3.36	—	2.9
60	1.369	3.07	2.97	2.8
70	1.221	2.79	—	1.8
80	1.103	2.61	2.52	2.5
90	1.002	2.36	—	2.1
100	0.893	2.15	2.16	3.3
120	0.734	1.82	1.85	3.0
140	0.594	1.52	1.61	2.1
160	0.496	1.31	1.41	1.9
180	0.413	1.12	1.24	

In den Tabellen 8 und 9 haben wir während der 1. Stunde der Belichtungen eine praktisch konstante Geschwindigkeit, und die schon innerhalb 2 Stunden erreichten stationären Endzustände liefern γ-Werte, die in befriedigender Übereinstimmung mit den übrigen sind.

Im Versuch der Tabelle 10 beträgt die simultane Dunkelreaktion höchstens 2 bis 3% der Gesamtreaktion und kann vernachlässigt werden. Der stationäre Endzustand wurde hier nicht innerhalb der dreistündigen Versuchszeit erreicht, da die Rückoxydation des Farbstoffs während der Belichtung offenbar etwas andersartig verläuft. Die für $k_4' = 0$, $k_5' = 0.01$ und $\gamma = 0.11$ nach der Formel (16) berechneten Werte der Farbstoffkonzentration ($c_{ber.}$) sind mit den experimentell gefundenen ($c_{gef.}$) in guter Übereinstimmung.

Tabelle 11. $a = 5 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = 1 \cdot 10^{-2}$. $s = 266$. $E_{abs.} = 3.64 \cdot 10^{-5}$. $k_4' = 0.002$. $k_5' = 0.010$. $\gamma = 0.11$.

t	E	$c_{gef.} \cdot 10^4$	$c_{ber.} \cdot 10^4$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	E Dunkel	$c \cdot 10^4$ Dunkel
0	2.428	4.87	4.87	4.7	2.378	4.80
10	2.121	4.40	4.40	4.3	2.316	4.71
20	1.873	3.97	3.99	3.6	2.274	4.63
30	1.665	3.61	3.63	2.8	2.228	4.57
40	1.503	3.33	3.30	3.3	—	—
50	1.336	3.00	3.01	2.5	2.172	4.47
60	1.201	2.75	2.76	2.8	—	—
70	1.061	2.47	2.53	2.0	—	—
80	0.957	2.27	2.33	1.65	—	—
100	0.792	1.94	1.99	1.75	2.112	4.37
120	0.627	1.59	1.73	1.15	2.086	4.33
140	0.520	1.36	1.52	0.85	—	—
160	0.446	1.19	1.35	0.30	2.036	4.25
190	0.407	1.10	1.17	0.20	—	—
240	0.359	1.00	0.98			

Die Reoxydation des Leukofarbstoffes.

t	E	$c \cdot 10^4$	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	k'_5
0	0·359	1·00	3·6	0·0094
10	0·520	1·36	3·7	0·0107
20	0·691	1·73	3·1	0·0099
30	0·843	2·04	2·6	0·0092
40	0·972	2·30	2·1	0·0090
60	1·188	2·72		
				Mittelwert: 0·0096

Die in der Tabelle 11 nach der Formel (15) berechnete Größe:

$$c_{\text{ber.}} = 4{\cdot}12 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-0{\cdot}012 \cdot t} + 0{\cdot}75 \cdot 10^{-4}$$

steht mit den experimentell ermittelten Werten in vorzüglicher Übereinstimmung.

Tabelle 12. $a = 5 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = (B) = 5 \cdot 10^{-3}$. $s = 285$. $E_{\text{abs.}} = 3{\cdot}90 \cdot 10^{-5}$. $k'_4 \sim 0$. $k'_5 \sim 0{\cdot}02$. $\gamma = 0{\cdot}12$.

t	E	$c_{\text{gef.}} \cdot 10^4$	$c_{\text{ber.}} \cdot 10^4$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	
0	2·24	4·84	5·00	4·1	
10	2·01	4·43	4·55	3·1	
20	1·88	4·12	4·18	2·7	
30	1·68	3·85	3·88	2·4	
40	1·56	3·61	3·62	1·9	
50	1·46	3·42	3·42	1·7	
60	1·38	3·25	3·25	1·4	
70	1·31	3·11	3·12	1·2	
80	1·25	2·99	3·00	1·1	
90	1·20	2·88	2·91	0·8	
100	1·16	2·80	2·84	0·3	Stationärer Zustand
120	1·14	2·75	2·73	0·1	
140	1·13	2·73	2·65	0·1	
160	1·12	2·70	2·57		

Die Reoxydation.

t	E	$c \cdot 10^4$	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	k'_5
0	1·13	2·70	3·7	0·017
10	1·29	3·07	4·1	0·021
20	1·49	3·48	2·9	0·021
30	1·64	3·77	1·9	0·017
40	1·74	3·96		
				Mittelwert: 0·019

In der Tabelle 12 errechnet sich die jeweils vorhandene Farbstoffkonzentration nach der Formel (16):

$$c_{\text{ber.}} = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-4} \cdot (1 + e^{-0{\cdot}02 \cdot t})$$

in bester Übereinstimmung mit den Messungen. Man sieht aus diesem Versuch, daß die Gegenwart von $Ox(B)$ in einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter nach

zwei- bis dreistündiger Belichtung eine stationäre *Mb*-Konzentration von 2·6 bis $2{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter liefert, also etwa die doppelte Konzentration des vorigen Versuchs (ohne *Ox*) nach gleich langer Belichtung mit derselben Intensität.

Tabelle 13. $\lambda = 546$ mμ. $a = 5 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = 1 \cdot 10^{-2}$. $s = 406$. $E_{\text{abs.}} = 5{\cdot}48 \cdot 10^{-5}$. $A_{\text{stat.}} = 0{\cdot}93$. $E_{\text{abs.}}^{\text{stat.}} = 5{\cdot}10 \cdot 10^{-5}$. $\gamma = 0{\cdot}082$.

t	E	$c \cdot 10^4$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	E Dunkel	$c \cdot 10^4$ Dunkel	γ
0	2·380	4·80	4·9	2·38	4·80	0·075
10	2·070	4·31	4·2	2·32	4·71	
20	1·825	3·89	3·8			
30	1·603	3·51	3·9			
40	1·394	3·12	3·9	2·26	4·62	
50	1·192	2·73	3·8			
60	0·995	2·35	3·0	2·22	4·55	
70	0·844	2·05	2·5			
80	0·718	1·80	2·8			
90	0·592	1·52	2·6	2·15	4·44	
100	0·474	1·26	2·3			
120	0·337	0·93	1·2			
140	0·284	0·81	0·8			
160	0·256	0·73	—			
180	0·265	0·75		2·07	4·31	0·088
					Mittelwert:	0·082

$\gamma \cdot E_{\text{abs.}}^{\text{stat.}} = 4{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter · Minute durch die Rückreaktion gemessen.

Die Reoxydation.

t	E	$c \cdot 10^4$	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	k_5'
5	0·370	1·02	4·0	0·0105
15	0·549	1·42	3·4	0·0100
25	0·703	1·76	3·6	0·0118
35	0·877	2·12	2·9	0·0106
45	1·024	2·41		
			Mittelwert:	0·0107

Tabelle 14. $\lambda = 546$ mμ. $a = 5 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = (B) = 5 \cdot 10^{-3}$. $s = 405$. $E_{\text{abs.}} = 5{\cdot}47 \cdot 10^{-5}$.

t	E	$c \cdot 10^4$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	γ	Bemerkungen
0	2·180	4·75	4·3	0·078	Simultane Dunkelreaktion ~ 0; Beginn der Belichtung 40 Minuten nach der Mischung.
10	1·938	4·32	4·6		
20	1·685	3·86	4·0		
30	1·483	3·46	4·6		
40	1·257	3·00	4·0		
50	1·070	2·60	3·3		
60	0·922	2·27	3·5		
70	0·768	1·92	2·8		
80	0·648	1·64			

Die Messungen mit der zweiten Apparatur.

Die Belichtungsversuche mit dieser Apparatur wurden ohne jede Rührung durchgeführt, und die absorbierte Lichtenergie sowie die Konzentration der Reaktionskomponenten waren durchschnittlich etwa fünf- bis zehnmal kleiner als in den vorigen Versuchen. Die Versuchstemperatur war 15° und die mittlere Wellenlänge des Lichtes 667 mμ mit einer Spektralbreite von etwa 20 bis 25 mμ.

1. Eichung der Thermosäule-Galvanometerkombination mit Methylenblaulösungen verschiedener Konzentration für $\lambda \sim 667$ mμ und 3 cm Schichtdicke. Konzentrierung des durchgelassenen Lichts auf die Thermosäulenoberfläche.

Es bedeutet:

c *Mb*-Konzentration in Mol/Liter.
s Galvanometerausschlag in Millimeter, ohne Gegenwart von B in der Lösung.
s' Galvanometerausschlag in Gegenwart von $(B) = 1 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter.

Tabelle 15. Mittlere Stromstärke $i = 3{\cdot}83$ A.

c	s	s'	c	s	s'
$1 \cdot 10^{-4}$	32	27·5	$8{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	143	125
$7{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	36	32	$6{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	162	150
$5{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	50	45	$4{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	200	188
$4{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	56	52	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	236	212
$3{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	63	60	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	255	240
$2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	85	69	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	320	295
$1{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	130	109	$0 \cdot 10^{-6}$	350	350

2. Untersuchung der Absorption mit der Photozelle.

Es bedeutet:

A *Mb*-Absorption.
i Stromstärke der Punktlichtlampe.
s_0 Galvanometerausschlag für $c = 0$. $A = 1 - s/s_0$.

Tabelle 16.

i	c	s	s_0	A
3·80	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	6·0	275	0·98
3·85	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	13·0	278	0·95
3·80	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	30·0	275	0·89
3·80	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	53·0	275	0·81
3·80	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	92	275	0·67
3·70	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	155	270	0·43
3·90	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	212	280	0·24

3. Abhängigkeit des Galvanometerausschlags (s_0) von der Stromstärke (i) der Lampe, a) für die Thermosäule, b) für die Photozelle.

Tabelle 17a.

i	s_0
3·65	320
3·75	335
3·90	352
4·00	370

Tabelle 17b.

i	s_0
3·70	270
3·80	275
3·90	280
4·00	287

4. Die Ermittlung der absorbierten Energie.

Für diesen Zweck wurde der Galvanometerausschlag für die Thermosäule (ohne Glasplatte) in 1 m Entfernung von der vorschriftsmäßig brennenden Hefnerlampe gemessen. Dabei ergab sich als Mittelwert mehrerer Messungen ein Wert von 27·9 mm. Wenn wir den Galvanometerausschlag mit der Thermosäule vor der Reaktionsküvette im Strahlengang des Filterlichts von der Wellenlänge λ (mμ) mit s_λ (mm) bezeichnen, so ergibt sich für die pro Zeit- und Volumeneinheit (Liter/Minuten) absorbierte Strahlungsenergie bei der Absorption A der Lösung:

$$E_{\mathrm{abs.}} = C \cdot A \cdot \lambda \cdot s_\lambda,$$

wo C eine Apparatekonstante ist, die sich folgendermaßen errechnet:

$$C = \frac{4{\cdot}19 \cdot 10^{7} \cdot 2{\cdot}25 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-7} \cdot 0{\cdot}95 \cdot 6 \cdot 10^{4}}{6{\cdot}06 \cdot 10^{23} \cdot 6{\cdot}55 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 3 \cdot 27{\cdot}9} = 5{\cdot}4 \cdot 10^{-10}.$$

Hier bedeutet:

$4{\cdot}19 \cdot 10^7$ Erg/cal das mechanisch-calorische Äquivalent.

$2{\cdot}25 \cdot 10^{-5}$ cal/cm^2·sec die Strahlungsenergie der Hefnerkerze in 1 m Entfernung nach GERLACH[1]).

10^{-7} den Umrechnungsfaktor für die Wellenlänge (cm/mμ).

$6 \cdot 10^4$ den Umrechnungsfaktor: cm^3·sec/Liter · Minute.

$6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$ die AVOGADROsche Zahl.

$6{\cdot}55 \cdot 10^{-27}$ Erg · sec das PLANCKsche Wirkungsquantum.

$3 \cdot 10^{10}$ die Lichtgeschwindigkeit in cm/sec.

3 die Schichtdicke der Reaktionsküvette in Zentimeter.

0·95 der Reflexionsfaktor für die Vorderebene der Küvette.

Wir finden für $\lambda \sim 667$ mμ und 5 mm Filterblende: $s_\lambda = 26{\cdot}8$ mm bei einer Stromstärke von 4·00 A der Punktlichtlampe. Das gibt uns für $A = 1$ einen Absorptionseffekt:

$$E_{\mathrm{abs.}} = 9{\cdot}6 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein/Liter} \cdot \text{Minute}.$$

5. Die photochemischen Messungen.

Die Tabellen 18 und 19 sowie die Fig. 4 enthalten drei Versuchsreihen. Die simultane Dunkelreaktion ist sehr langsam und kann meistens vernachlässigt werden.

---

1) GERLACH, W., Physik. Z. **14** (1913) 577; **21** (1920) 299.

Tabelle 18. $a = 1 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = 1 \cdot 10^{-3}$. $E^{A=1}_{abs.} = 9{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$. $\gamma_{mittel} = 0{\cdot}13$.

t	i	s	$c \cdot 10^5$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	A	$E_{abs.} \cdot 10^6$	$\gamma \cdot E_{abs.} \cdot 10^6$	γ
0	3·90	30·5	10·0	1·8	0·99	9·3	1·8	0·19
10	4·00	35·0	8·2	1·1	0·98	9·2	1·1	0·12
20	3·90	38·5	7·1	0·9	0·97	9·1	0·9	0·10
30	3·90	42·5	6·2	1·4	0·96	9·0	1·4	0·16
40	3·92	50·5	4·8	1·9	0·95	8·8	1·9	0·22
50	4·00	65·0	2·9	1·1	0·92	8·5	1·1	0·13
60	3·88	90·0	1·8	0·9	0·89	7·9	1·0	0·13
70	3·90	133	0·9	0·5	0·79	7·3	0·7	0·10
75	3·09	157	0·65	0·2	0·72	6·6	0·5	0·08
80	3·80	172	0·55	0·3	0·69	6·1	0·6	0·10
85	3·90	205	0·40	0·2	0·62	5·6	0·5	0·09
90	3·89	228	0·32		0·57			
95	3·88	241	0·30					
100	3·80	229	0·31	0	0·55	5·3	0·3	(0·06)
110	3·82	230	0·31					
120	3·76	228	0·32					

Die Rückreaktion.

t	i	s	$c \cdot 10^6$	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^7$	k
0	3·68	228	3·1	2·3	0·0024
3	3·65	210	3·8	3·1	0·0033
10	3·60	165	6·0	2·6	0·0028
15	3·60	147	7·3	1·4	—
35	3·75	120	11·0	0·2	—
55	3·90	102	15	—	—
135	3·80	80	22		

Tabelle 19. $a = 1 \cdot 10^{-4}$. $(BH_2) = (B) = 1 \cdot 10^{-3}$. $E^{A=1}_{abs.} = 9{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$ $(i = 3{\cdot}75)$. $\gamma_{mittel} = 0{\cdot}14$ (ausschließlich des stationären Zustandes).

t	i	s	$c \cdot 10^5$	$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^6$	A	$E_{abs.} \cdot 10^6$	γ
0	3·70	27	10·0	1·4	0·98	8·8	0·16
10	3·75	29	8·6	1·4	0·97	8·8	0·16
20	3·73	33	7·2	0·8	0·96	8·7	0·09
30	3·65	37	6·4	1·4	0·95	8·6	0·16
40	3·60	44	5·0	1·2	0·94	8·5	0·14
50	3·70	53	3·8	1·3	0·92	8·4	0·16
60	3·80	64	2·5	1·2	0·90	8·0	0·15
70	3·80	92	1·3	0·7	0·84	7·4	0·10
80	3·75	124	0·8	0·4	0·76	6·7	—
90	3·70	150	0·6	0·1	0·70	6·2	—
100	3·65	165	0·5				
120	3·70	184	0·4	0	0·64	5·8	(0·05)
140	3·73	190	0·4				

Die Rückreaktion.

t	i	s	$c \cdot 10^6$	$\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot 10^7$	k
0	3·75	196	3·8		
				2·4	0·0025
5	3·80	162	5·0		
				4·2	0·0044
10	3·70	133	7·1		
				2·4	0·0026
15	3·75	121	8·3		
				2·5	0·0028
30	3·85	98	12		
				2·0	0·0023
45	3·80	83	15		
				Mittelwert:	0·0029

Wenn man bedenkt, daß die zeitlichen Schwankungen der Versuchsbedingungen sehr beträchtlich sind, und die Reproduzierbarkeit somit diffizil ist, ist die Übereinstimmung zwischen den γ-Werten der Tabellen 18 und 19 so gut, wie man es überhaupt verlangen kann.

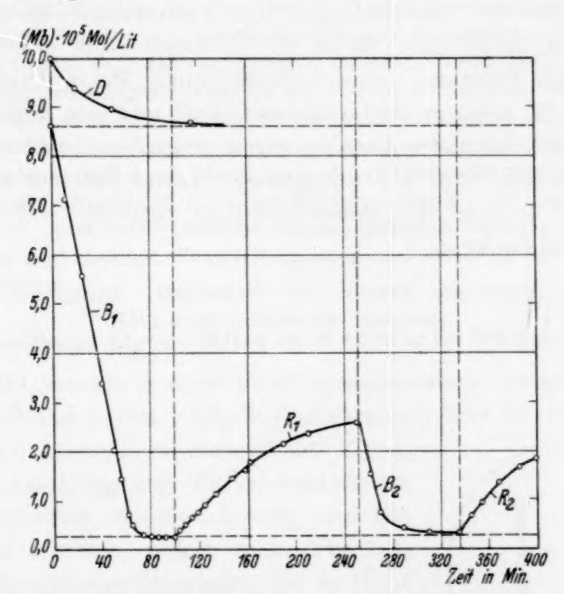


Fig. 4. Belichtungsversuche für $\lambda \sim 667$ mμ; $a = 1 \cdot 10^{-4}$; $(BH_2) = 1 \cdot 10^{-3}$. Mittlere Absorption = 0·92. Mittlerer Absorptionseffekt = $8{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ Einstein/Liter · Minute. Mittlere photochemische Umsetzung = $1{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter · Minute. $\gamma = 0{\cdot}14$. D: Dunkelreaktion vor der Belichtung, B_1: erste Belichtung, R_1: erste Reoxydation, B_2: zweite Belichtung, R_2: zweite Reoxydation.

Die Fig. 4 zeigt einen Belichtungsversuch ähnlich demjenigen der Tabelle 18. Nach Aufhören der Belichtung im stationären Zustande und Erreichung des Dunkelgleichgewichts wurde die Belichtung aufs neue begonnen und derselbe stationäre Endzustand erhalten.

Schlußbemerkung.

Da aus praktischen Gründen die auftretenden Konzentrationsänderungen des Wasserstoffdonators BH_2 in diesen Versuchen für $\lambda = 579$ und 667 mμ teils ziemlich begrenzt waren und teils von einer Änderung der Farbstoffkonzentration in derselben Richtung begleitet wurden, lassen sich bisher keine näheren Schlüsse über die Konzentrationsabhängigkeit von γ ziehen, da die γ-Variationen mit steigenden A- bzw. BH_2-Konzentrationen voraussichtlich in entgegengesetzten Richtungen gehen und sich deshalb teilweise gegenseitig aufheben.

Der Hauptteil dieser Arbeit wurde in dem Photochemisch-Photographischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Kopenhagen ausgeführt. Es ist mir an dieser Stelle eine angenehme Pflicht, dem Vorstand dieses Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. Chr. Winther, für seine große Gastfreundschaft und sein lebhaftes Interesse meinen herzlichsten Dank zu sagen. Das „Große Akademische Konsistorium" der Universität zu Lund hat mir aus „Bokelundska Fonden" ein Reisestipendium zugeteilt, wofür ich auch hier bestens danke.

Lund, Chemisches Institut der Universität, Anorganisch-physikalisch-chemische Abteilung. März 1937.

Über die Theorie des osmotischen Drucks und die ULMANNsche Methode zu seiner Messung. Vorversuche nach dieser Methode bei höherer Temperatur.

Von

Kurt Wohl.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 4. 37.)

Es wird der Einfluß des äußeren Druckes und des Schwerefeldes auf den osmotischen Druck einer Lösung diskutiert und gezeigt, daß die hier auftretenden Effekte keinen Anlaß geben, im Sinne von A. THIEL zwischen einer Überdruck- und Unterdruckauffassung des osmotischen Druckes zu unterscheiden. Der von A. THIEL betrachtete Fall, daß Gleichgewicht zwischen Lösung und Lösungsmittel durch Ausübung eines Zuges auf das an einer Membran hängende Lösungsmittel erzielt wird, ist in dem ULMANNschen Verfahren der isothermen Destillation verwirklicht. Die Rolle der Membran in diesen Versuchen läßt sich verstehen, wenn man die Membran einfach als ein System von Kapillarröhrchen auffaßt. Der Zug, bei dem das Lösungsmittel von der Membran abreißt, und überraschenderweise auch die „reduzierte“ Destillationsgeschwindigkeit zwischen Lösung und Lösungsmittel sind zwischen Zimmertemperatur und 80° C nahezu unabhängig von der Temperatur.

I. Osmotische Eigenschaften einer Lösung im Schwerefeld.

A. THIEL machte in einer kürzlich erschienenen Abhandlung[1]) in den Ziffern 2 und 5 etwa folgende Ausführungen über den osmotischen Druck: Man könne entsprechend der Fig. 1, die der Abhandlung von THIEL entnommen ist, Gleichgewicht zwischen Lösung und Lösungsmittel erzielen, indem man (Fig. 1, a) eine halbdurchlässige Membran, die in Höhe der Oberfläche des Lösungsmittels (Lm.) liege, mit Lösung (Lsg.) bis zu einer gewissen Höhe h überschichte, oder indem man (Fig. 1, b) Lm. in der gleichen Höhe h an einer halbdurchlässigen Membran hängen lasse, über der sich Lsg. in zu vernachlässigender Schichthöhe befinde. (Bei a steht die Lsg. an der Membran

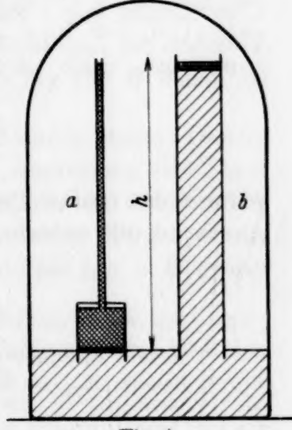


Fig. 1.

[1]) Z. physik. Chem. (A) 178 (1937) 374.

unter Druck, bei b das Lm. unter Zug.) Die hydrostatischen Druckdifferenzen zwischen der freien Oberfläche von Lm. und Lsg. seien wegen der Gleichheit von h in beiden Fällen entsprechend den verschiedenen Dichten von Lm. und Lsg. verschieden. Diese Druckdifferenzen sollen die osmotischen Drucke für beide Fälle darstellen. Damit sei gezeigt, daß je nach dem Dichteverhältnis von Lsg. und Lm. ein anderer Absolutwert des Druckes nötig sei, um den Dampfdruck der Lsg. auf den des Lm. zu erhöhen, als um den Dampfdruck des Lm. auf den der Lsg. zu erniedrigen. Ein weiteres komplizierendes Moment sei die Wirkung der Schwere auf die Lsg., die bewirke, daß die Konzentration am Boden und am oberen Ende der Lsg. nicht dieselben seien, so „daß sich das Dampfdruckgleichgewicht in der Höhe h (von mir gesperrt) mit einer Lsg. von anderer Konzentration einstellt als an der Membran . . .“

Ich möchte hierzu zwei Bemerkungen machen.

1. Wir fragen zunächst, wie sich die Gleichgewichtsdruckdifferenzen zwischen Lsg. und Lm. (osmotischen Drucke) verhalten, wenn einmal das Lm. unter seinem Dampfdruck π_0 steht (Lsg. unter Druck), und wenn ein andermal die Lsg. unter ihrem Dampfdruck π steht (Lm. unter Zug). Allgemeiner lautet die Frage: Wie hängt der osmotische Druck von dem Druck über einer Phase, etwa über dem Lm. ab? Ist der Druck über dem Lm. gleich p_0 bzw. p_0', so sei der über der Lösung gleich p bzw. p', der osmotische Druck also gleich $P = p - p_0$ bzw. $P' = p' - p_0'$. Alle Drucke denken wir uns durch Stempel ausgeübt. Die aufzuwendende reversible Nutzarbeit bei Überführung von 1 Mol flüssigen reinen Lm. in ein unendlich großes Volumen der Lsg. bei konstantem Druck und konstanter Temperatur sei gleich $\mathfrak{A}$. Es gilt dann[1])

$$\mathfrak{A}_{(p_0)} = -\int_{p_0}^{p} v\,dp,$$

wenn v das molare Partialvolumen des Lm. in der Lsg. ist[2]). Entsprechend gilt natürlich

$$\mathfrak{A}_{(p_0')} = -\int_{p_0'}^{p'} v\,dp.$$

---

[1]) Siehe z. B. SCHOTTKY, ULICH und WAGNER, Thermodynamik, S. 343.

[2]) Beweis: $\mathfrak{A}_{(p_0)}$ ist die Zunahme des thermodynamischen Potentials (th.P.) des Lm. beim Übergang in die Lsg. unter dem Druck p_0. $\int_{p_0}^{p} v\,dp$ ist die Zunahme

Nun ist allgemein $\partial\mathfrak{A}/\partial p = \Delta v$, hier also entsprechend dem Sinn von $\mathfrak{A}$ gleich $v - v_0$, wenn v_0 das Molvolumen des reinen Lm. ist. Wir erhalten so

$$\mathfrak{A}_{(p_0')} - \mathfrak{A}_{(p_0)} = \int_{p_0}^{p_0'} (v - v_0)\,dp = -\int_{p_0'}^{p'} v\,dp + \int_{p_0}^{p} v\,dp.$$

Vernachlässigen wir die Kompressibilität der Flüssigkeit, so folgt:

$$(v - v_0)(p_0' - p_0) = v[-(p' - p_0') + (p - p_0)] = v(-P' + P)$$

oder

$$\frac{P' - P}{p_0' - p_0} = \frac{v_0 - v}{v}.$$

Eine andere Form der vorletzten Gleichung lautet:

$$\frac{p' - p}{p_0' - p_0} = \frac{v_0}{v}.$$

Die Anwendung auf unseren Fall geschieht, indem wir $p_0 = \pi_0$ (Dampfdruck des freien Lm.) und $p' = \pi$ (Dampfdruck der freien Lsg.) setzen. Es folgt:

$$\frac{\pi - p}{p_0' - \pi_0} = \frac{v_0}{v},$$

oder, da die Dampfdruckerniedrigung $\pi - \pi_0$ gegen die p-Werte völlig zu vernachlässigen ist,

$$\frac{p - \pi}{\pi_0 - p_0'} \approx \frac{p - \pi_0}{\pi - p_0'} = \frac{P}{P'} = \frac{v_0}{v}. \tag{1}$$

Das Verhältnis des osmotischen Druckes P auf die Lsg. zum osmotischen Zuge P' auf das Lm. ist also gleich dem Verhältnis von Molvolumen und Partialvolumen des Lm. Es ist nach Callendar[1]) in einer wässerigen Lsg. von 760 g Rohrzucker pro Liter gleich 1·014; für verdünnte Lsg. ist es von 1 nicht unterscheidbar. Es steht somit mit der Dichte der Lsg. und den Effekten im Schwerefeld nicht in dem von Thiel angenommenen Zusammenhang.

2. A. Thiel betrachtet zunächst die Wirkung eines Dichteunterschiedes zwischen Lm. und Lsg. in der Anordnung der Fig. 1 unter Vernachlässigung des Konzentrationsgefälles im Schwerefeld. Das ist nicht zulässig, da mit dieser Voraussetzung ein perpetuum mobile zweiter Art realisiert wäre: Ist die Dichte der Lsg. z. B. größer

des th.P. des Lm. in der Lsg. bei der Drucksteigerung, die Summe also der Gesamtunterschied der th.P. des Lm. in beiden Zuständen; dieser muß aber im Gleichgewicht gleich Null sein.

1) Proc. Roy. Soc. London (A) 80 (1908) 466. Dort ist Gleichung (1) auf andere Weise abgeleitet.

als die des Lm. und hat die Lösungssäule *a*, wie THIEL annimmt, die Höhe *h* des Falles *b*, so wird Lm. infolge des zu hohen hydrostatischen Druckes durch die Membran am Fuße von *a* hindurchgedrückt, die Säule sinkt, der Druck des Lösungsmitteldampfes in Höhe des oberen Endes der Lösungssäule wird daher entsprechend dem barometrischen Gefälle größer als der Dampfdruck der Lsg., und Wasser destilliert zur Lsg. herüber. Beide Prozesse müßten sich endlos fortsetzen.

Wie die beiden Effekte der unterschiedlichen Dichte von Lsg. und Lm. und des Konzentrationsgefälles in der Lösungssäule notwendig miteinander verknüpft sind, so müssen sie auch beide entweder gar nicht oder zugleich berücksichtigt werden, um überhaupt ein Gleichgewicht zustande zu bringen: dieses besteht darin, daß die Lösungssäule *a* (für den Fall einer höheren Dichte der Lsg.) eine niedrigere Höhe hat als das reine Lm. unter der Platte bei *b*, derart daß der Dampfdruck der etwas verarmten Lsg. am oberen Ende der Lösungssäule gerade dem Druck des Lösungsmitteldampfes in dieser Höhe entspricht, während der hydrostatische Druck der Säule gleich dem osmotischen Druck der etwas konzentrierteren Lsg. am Boden ist.

Wir wollen die maßgebenden Beziehungen auf rein thermodynamischem Wege herleiten. Dazu betrachten wir zunächst das Gleichgewicht einer homogenen, nicht dem Schwerefeld unterworfenen Lsg. — gekennzeichnet durch überstrichene Größen — mit dem reinen Lm. Hierfür gilt[1]):

$$\mathfrak{A}_{(\pi_0)} = -\int_{\pi_0}^{\bar{p}} \bar{v}\,dp = -Mgh = \int_{\pi_0}^{\bar{\pi}} (v_g - \bar{v})\,dp.$$

v_g ist das Molvolumen des gesättigten Dampfes, $\bar{v}$ das Partialvolumen des Lm. in der homogenen Lsg., π_0 der Dampfdruck des reinen Lm., $\bar{\pi}$ der der freien Lsg., $\bar{p}$ der Druck über der mit dem freien Lm. in Gleichgewicht stehenden homogenen Lsg., $\bar{p}-\pi_0=P$, also der osmotische Druck, M das Molekulargewicht des Lm. im Gaszustand, g die Erdbeschleunigung, h die Höhe der Säule des reinen Lm. im Falle *b* der Fig. 1[2]).

[1]) Vgl. etwa SCHOTTKY, ULICH und WAGNER, Thermodynamik, S. 337.

[2]) Beweis: Zu dem zweiten Gliede der Gleichung vergleiche die Anmerkung auf S. 196. Zu dem dritten Gliede: $\mathfrak{A}_{(\pi_0)} + Mgh$ ist der totale Unterschied der th.P. des Lm. in der auf die Höhe *h* gehobenen Lsg. (Fall b) und des freien Lm. am Fuße der Säule; dieser muß aber im Gleichgewicht gleich Null sein. Zu dem

Mit den bekannten Vernachlässigungen gilt

$$\left.\begin{aligned}\bar{\mathfrak{A}}_{(\pi_0)} &= RT\ln(1-\bar{\ })\cdot\bar{f}_0 = -RT\bar{x} + RT\ln\bar{f}_0\\ &= -RT\bar{x}\cdot\bar{\varkappa} = -\bar{v}\bar{P} = -v_0\bar{P}'\\ &= -v_0 D_0 g\bar{h} = -Mg\bar{h} = RT\ln\frac{\bar{\pi}}{\pi_0} = RT\frac{\bar{\pi}-\pi_0}{\pi_0}.\end{aligned}\right\}\quad(2)$$

$\bar{x}$ ist der Molenbruch des gelösten Stoffes in der homogenen Lsg., $\bar{f}_0$ der Aktivitätskoeffizient des Lm. in der Lsg., $\bar{\varkappa}$ der osmotische Koeffizient, der für hinreichend verdünnte Lösungen gleich 1 wird, $\bar{P}'$ ist zufolge Gleichung (1) der osmotische Zug, unter dem das Lm. an der Membran im Falle *b* steht; er ist offenbar gleich $D_0 g\bar{h}$ (D_0 = Dichte des Lm.), womit wegen $v_0 \cdot D_0 = M$ das Glied $Mg\bar{h}$ auf andere Weise abgeleitet ist. Im Fall der dem Schwerefeld unterworfenen Lösungssäule (Fig. 1, *a*) schreiben wir dieselbe Gleichungsfolge (jeweils unter Weglassung der nicht interessierenden Glieder) zweimal hin, für die Lsg. nahe der Oberfläche der Säule *a* (Gleichung (3), Index *) und für die Lsg. nahe der Membran am Boden der Säule *a* (Gleichung (4), Index ^{B}).

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{A}^*_{(\pi_0)} &= -RTx^*\varkappa^* = -v^*P^* = -v_0P^{*\prime} = -v_0D_0gh^*\\ &= -Mgh^* = RT\frac{\pi^*-\pi_0}{\pi_0}.\end{aligned}\right\}\quad(3)$$

$$\mathfrak{A}^B_{(\pi_0)} = -RTx^B\varkappa^B = -v^BP^B = -v^B\bar{D}gh^* = -v_0P^{B'} = -Mgh^B.\quad(4)$$

v^* ist das Partialvolumen des Lm. nahe der Oberfläche der Säule *a*. h^* ist nach Anm. 2 auf voriger Seite, „zu dem dritten Gliede", die wirkliche Höhe der Säule *a*; sie ist nach der gleichen Überlegung oder auch wegen der Beziehung zu $P^{*\prime}$ zugleich die Höhe, die die Säule *b* annähme, wenn sie mit einer Lsg. von der Konzentration, wie sie nahe der Oberfläche der Säule *a* herrscht, überschichtet würde. v^B ist das Partialvolumen des Lm. am Boden der Säule *a*.

---

vierten Gliede: die Nutzarbeit für den Übergang von reinem flüssigen Lm. in Dampf von seinem Dampfdruck π_0 ist gleich Null. Die Nutzarbeit für den Übergang von Lm. aus der Lsg. in Dampf von deren Dampfdruck π ist gleichfalls Null. Also ist auch der Unterschied der beiden Nutzarbeiten gleich Null. Dieser läßt sich aber in zwei Teile zerlegen: 1. Übergang aus der Lösung in Dampf vom Druck π_0 anstatt von dem reinen Lm. in Dampf vom Druck π_0: der Unterschied der Nutzarbeiten ist gleich $-\mathfrak{A}_{(\pi_0)}$ (Definition siehe S. 196). 2. Übergang aus der Lösung in Dampf beim Druck π statt beim Druck π_0: der Unterschied der Nutzarbeiten ist nach S. **198** gleich $\int_{\pi_0}^{\pi}(v_g-\bar{v})dp$. Die Summe der beiden Anteile muß also gleich Null sein.

P^B ist der an der Membran der Säule a bestehende osmotische Druck, der offenbar gleich $\bar{D}gh^*$ ist ($\bar{D}$ = mittlere Dichte der Lösungssäule). $P^{B'}$ ist der Zug, h^B die Höhe der Säule b, wenn sich über ihr Lsg. von der am Boden der Säule a herrschenden Konzentration befände. Division der Gleichung (4) durch Gleichung (3) ergibt:

$$\frac{x^B \varkappa^B}{x^* \varkappa^*} = \frac{v^B P^B}{v_0 P^{*\prime}} = \frac{v^B \bar{D}}{v_0 D_0} = \frac{P^{B'}}{P^{*\prime}} = \frac{h^B}{h^*}. \qquad (5)$$

Die hieraus folgende Beziehung $\frac{P^B}{P^{*\prime}} = \frac{\bar{D}}{D_0}$ findet sich schon bei CALLENDAR (l. c.) und BERKELEY und HARTLEY[1]). Gleichung (5) gestattet, die Unterschiede der osmotischen Eigenschaften und der Konzentration am oberen Ende und am Boden der Säule a aus dem Dichteunterschied der homogenen Lsg. und des Lm. zu berechnen — gegebenenfalls nach Ermittlung des Ganges des osmotischen Koeffizienten im fraglichen Konzentrationsbereich.

Um die Werte der interessierenden Größen an diesen beiden ausgezeichneten Stellen aus den für die homogene Lsg. geltenden Mittelwerten (Gleichung (2)) zu berechnen, ist von der Gleichgewichtsbedingung für eine beliebige Stelle der Säule a auszugehen: Im Gleichgewicht muß das partielle thermodynamische Potential μ des Lm. in der Lsg. an jeder Stelle der Säule das gleiche und gleich dem thermodynamischen Potential μ_0 des reinen freien Lm. sein. $\mu - \mu_0$ für eine gewisse Stelle h ist nun gleich der Nutzarbeit $\mathfrak{A} \approx -RTx\varkappa$ (Gleichung (2)), die man beim Übergang von reinem Lm. in die Lsg. der hier herrschenden Konzentration im Falle gleicher Höhe ($h = 0$) und gleichen Druckes ($p = \pi_0$) gewönne, zuzüglich der Hubarbeit von 1 Mol Lm. auf die Höhe h und zuzüglich der Erhöhung von μ durch den hydrostatischen Druck des über der Stelle h liegenden Teils der Lösungssäule. So gilt[2]):

$$\mu - \mu_0 = 0 = -RTx\varkappa + Mgh + \int_{\pi_0}^{p} v\,dp \quad \text{mit} \quad p - \pi_0 = g\int_{h}^{h^*} D\,dh, \qquad (6)$$

wo D die (mit der Höhe variable) Dichte der Lsg. ist. Für ein druckunabhängiges v können wir schreiben:

$$0 = -RTx\varkappa + Mgh + vg\int_{h}^{h^*} D\,dh.$$

---

[1]) Proc. Roy. Soc. London (A) 77 (1905) 156. [2]) Statt dieses thermodynamischen Ansatzes kann für ideale Lösungen natürlich auch die statistische Formel für die Verteilung des gelösten Stoffes in der Lösungssäule herangezogen werden.

Für $h = h^*$ folgt die entsprechende Beziehung der Gleichung (3), für $h = 0$ die der Gleichung (4), Differentation von Gleichung (6) gibt:

$$d(x\varkappa) = \frac{Mg}{RT}\,dh - \frac{vgD}{RT}\,dh$$

und weiter

$$dx\left(\varkappa + x\,\frac{\partial\varkappa}{\partial x}\right) = dh\,\frac{Mg}{RT}\left[1 - \frac{vD}{v_0 D_0}\right] = dh\,\frac{x^*\varkappa^*}{h^*}\left[1 - \frac{vD}{v_0 D_0}\right] \tag{7}$$

Der Ersatz von Mg/RT durch $\varkappa^* x^*/h^*$ erfolgt gemäß Gleichung (3). Wir setzen nun $v = v_0$, $\varkappa = \varkappa^* = 1$ [1]) und nehmen eine lineare Abhängigkeit der Dichte vom Molenbruch an entsprechend der Gleichung:

$$D = D_0 + \left(\frac{M'}{M} - \frac{v'}{v}\right)x = D_0 + kx \tag{8}$$

(M' = Molekulargewicht, v' = Partialvolumen des gelösten Stoffes); so folgt:

$$dx = dh\,\frac{x^*}{h^*}\left(\frac{D_0 - D}{D_0}\right) = -\,dh\,\frac{x^*}{h^*}\cdot\frac{kx}{D_0}.$$

Integration mit der unteren Grenze h^* liefert uns die Gleichung für den Molenbruch an einer beliebigen Stelle der Säule:

$$x = x^*\cdot e^{x^* k (h^* - h)/D_0 h^*}. \tag{9}$$

Den mittleren Molenbruch $\bar{x}$ führen wir auf folgende Weise ein: Gleichung (9) gibt für die Stelle $h = 0$:

$$\frac{x^B}{x^*} = e^{x^* k/D_0}. \tag{10}$$

Nach Gleichung (5) ist nun $x^B/x^* \approx \bar{D}/D_0$. Einsetzen in Gleichung (10) gibt nach Logarithmierung:

$$x^* = \frac{D_0}{k}\ln\frac{\bar{D}}{D_0}. \tag{11}$$

Nach Gleichung (8) ist nun $\bar{x} = (\bar{D} - D_0)/k$; eliminiert man k in Gleichung (11) mit dieser Gleichung, so erhält man die beiden ersten Glieder der folgenden Gleichung:

$$\frac{x^*}{\bar{x}} = \frac{D_0}{\bar{D} - D_0}\ln\frac{\bar{D}}{D_0} = \frac{h^*}{\bar{h}} = \frac{\pi^* - \pi_0}{\bar{\pi} - \pi_0}. \tag{12}$$

Die beiden letzten Glieder ergeben sich genähert gleich dem ersten Gliede, wenn man Gleichung (3) durch Gleichung (2) dividiert.

Eliminiert man x^* in Gleichung (9) durch Gleichung (12), so findet man, unter Berücksichtigung von Gleichung (11)[2]),

$$\frac{x}{\bar{x}} = \frac{D_0}{\bar{D} - D_0}\left(\ln\frac{\bar{D}}{D_0}\right)\cdot\left(\frac{\bar{D}}{D_0}\right)^{1 - h/h^*}. \tag{13}$$

[1]) Siehe jedoch Anm. S. 202. [2]) h^* ist gleich $\dfrac{RT\bar{x}}{Mg}\,\dfrac{D_0}{\bar{D} - D_0}\ln\dfrac{\bar{D}}{D_0}$.

Für $h = 0$ folgt

$$\frac{x^B}{\bar{x}} = \frac{\bar{D}}{\bar{D} - D_0} \ln \frac{\bar{D}}{D_0} = \frac{P^{B'}}{P'} = \frac{h^B}{\bar{h}}, \tag{14}$$

wobei die beiden letzten Glieder von einer Division der Gleichung (4) durch Gleichung (2) herrühren. Gleichung (13) bzw. (12) und (14) enthalten die Lösung unserer Aufgabe.

Eine Näherungslösung der Gleichung (13) durch Reihenentwicklung ist

$$\frac{x}{\bar{x}} = 1 + \frac{\bar{D} - D_0}{D_0} \left(\frac{1}{2} - \frac{h}{h^*}\right), \tag{15}$$

also insbesondere

$$\frac{x^*}{\bar{x}} = 1 - \frac{1}{2} \frac{(\bar{D} - D_0)}{D_0} \tag{16}$$

und

$$\frac{x^B}{\bar{x}} = 1 + \frac{1}{2} \frac{(\bar{D} - D_0)}{D_0} \tag{17}$$

entsprechend einem Ersatz von D in Gleichung (7) durch den konstanten Mittelwert $\bar{D} = D_0 + k\bar{x}$.

Die Gleichungen (13) bzw. (15) erlauben, die kennzeichnenden Größen für die Lösungssäule a aus den Eigenschaften des Lm. und der homogenen Lsg. unter den angegebenen Voraussetzungen zu berechnen. Eine Lösung der allgemeinen Gleichung (6) unter anderen Voraussetzungen bietet keine grundsätzlichen Schwierigkeiten[1]).

Wir erkennen: die Verhältnisse am oberen Ende und am Boden der Säule a in Fig. 1 sind für sich betrachtet völlig „normal": die Höhe der Säule a ist gleich der der Säule b, wenn diese mit einer Lsg. von der nahe der Oberfläche der Säule a herrschenden Konzentration

---

[1]) Setzt man den osmotischen Koeffizienten $\varkappa$ gleich $1 - K \cdot x$, wie es das Massenwirkungsgesetz für schwache Assoziation verlangt, faßt ihn also als das Verhältnis der Molekülzahl des gelösten Stoffes bei der herrschenden Konzentration zu derjenigen bei unendlicher Verdünnung auf, so tritt zur rechten Seite von Gleichung (13) und (15) der Faktor

$$1 + \frac{2K\bar{x}(\bar{D} - D_0)}{D_0} \left(\frac{3}{4} - \frac{h}{h^*}\right)$$

hinzu. Setzt man $\varkappa$ entsprechend der Debye-Hückelschen Theorie der starken Elektrolyte gleich $1 - a\sqrt{x}$, so lautet der Faktor für Gleichung (13) und (15)

$$1 + \frac{3a\sqrt{\bar{x}}\,(\bar{D} - D_0)}{2\,D_0} \left(\frac{2}{3} - \frac{h}{h^*}\right).$$

Die Wechselwirkungskräfte zwischen neutralen Molekülen in verdünnter Lsg. sind formal ebenso wie die Assoziation nach dem Massenwirkungsgesetz zu berücksichtigen.

überschichtet würde; der osmotische Druck am Boden von a ist — bis auf den Faktor v/v_0 — gleich dem Druck der Säule b, wenn diese mit der am Boden von a sich ausbildenden Lösung überschichtet würde. Das durch die Schwere bewirkte Auseinanderfallen der charakteristischen Höhen $\bar{h}$, h^* und h^B ist die einzige Besonderheit des Falles a; sie gibt keinen Anlaß, zwischen einer Über- und Unterdruckauffassung des osmotischen Druckes zu unterscheiden. Schließlich würde diese Unterscheidung ja auch nur auf den Sonderfall passen, daß der hydrostatische Druck durch das Gewicht der Lösung selbst ausgeübt wird. Für eine grundsätzliche Auffassung des osmotischen Druckes sind aber die dabei auftretenden Sekundärwirkungen des äußeren Feldes ohne Belang. Als empirischer Ausgangspunkt einer Unterscheidung von Über- und Unterdruck könnte allenfalls Gleichung (1) dienen, doch zeigt die Ableitung dieser Gleichung, daß auch das der Sache nicht entspräche.

II. Das Ulmannsche Meßverfahren.

Das Prinzip der Versuchsanordnung b der Fig. 1 — Herstellung eines Gleichgewichts zwischen Lsg. und Lm., indem auf letzteres ein Zug ausgeübt wird — ist in den Versuchen von Ulmann[1]) und seinen Vorgängern verwirklicht. Da Ulmann bisher die theoretischen Grundlagen des Verfahrens nicht erörtert hat, sei hierauf im Zusammenhang mit eigenen Vorversuchen über eine Ausdehnung des Verfahrens auf Temperaturen oberhalb Zimmertemperatur näher eingegangen. Näheres über die Versuchsanordnung soll in anderem Zusammenhange gebracht werden[2]).

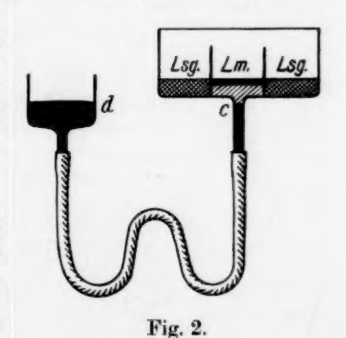


Fig. 2.

Fig. 2 zeigt schematisch die Methode: Lsg. und Membran liegen auf gleicher Höhe; unter der Membran befindet sich eine dünne Schicht Lm., die bei c an Quecksilber grenzt und mittels des Niveaugefäßes d unter Über- und Unterdruck gesetzt werden kann. Der wesentliche Unterschied der Methode gegenüber dem Fall b der Fig. 1 ist, daß Lsg. und Membran durch eine Dampfschicht getrennt sind

[1]) Max Ulmann, Molekülgrößenbestimmung hochpolymerer Naturstoffe. 1936.
[2]) Die Versuche sind gemeinsam mit Herrn Dr. v. Hartmann ausgeführt worden.

und somit keine sekundären Membraneffekte, keine Schwierigkeiten bezüglich der Halbdurchlässigkeit der Membran, auftreten können.

Die Beziehung zwischen dem auf eine Flüssigkeit ausgeübten Druck und der Änderung ihres Dampfdrucks ist durch die folgende Gleichung

$$\int_{\pi_0}^{p} v_0 \, dp = \int_{\pi_0}^{\pi} v_g \, dp \tag{18}$$

gegeben, die besagt, daß zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichts zwischen beiden Phasen die Änderung des thermodynamischen Potentials jeder Phase durch den Druck die gleiche sein muß. Wir können für Gleichung (18) schreiben:

$$v_0(p - \pi_0) = v_0 P = RT \ln \frac{\pi}{\pi_0}. \tag{19}$$

P kann positiv und negativ sein. Im ersten Falle kann der Druck mit Hilfe einer unbenetzbaren Membran oder eines unlöslichen idealen Fremdgases ausgeübt werden, im zweiten Falle, den wir hier betrachten, mit Hilfe einer benetzbaren Membran. Wir vergleichen Gleichung (19) mit der Beziehung aus Gleichung (2) $-v_0 P'_L = RT \ln \frac{\pi_L}{\pi_0}$ (P'_L = osmotischer Druck, π_L = Dampfdruck der Lsg.); der Dampfdruck des Lm. π_0 wird danach auf den der Lsg. π_L herabgesetzt, wenn man auf das unter der Membran befindliche Lm. (praktisch also auf die Stelle c) einen Druck $p = \pi_0 - P'_L$ (einen Zug $P'_L - \pi_0$) ausübt. Kennzeichen der Gleichheit von P und P'_L bzw. π und π_L ist, daß in keiner Richtung zwischen Lsg. und Lm. ein Destillationsprozeß stattfindet, also die Grenze c weder fällt noch steigt.

Die Membran ermöglicht lediglich die Ausübung eines Zuges; ihr Vorhandensein kann für die Gleichgewichtsbetrachtung ignoriert werden. Der Mechanismus der Membranwirkung ist leicht durchschaubar (zu seinem Verständnis können wir uns die Lsg. in Fig. 2 ganz wegdenken): Steht das Niveaugefäß d so hoch, daß auf c ein Druck p gleich dem Dampfdruck π ausgeübt wird, so kann das Lm. durch die Membran ungehindert nach oben hindurchtreten. Nimmt man als Modell der Membran eine von lauter kreisrunden Röhrchen mit dem gleichen Radius r durchsetzte Platte, die sich mit dem Lm. vollsaugt, so wird bei dem angegebenen Stand des Niveaugefäßes die Flüssigkeit durch den Druck eines unlöslichen Fremdgases von der Größe $P_k = 2\sigma/r$ gerade ausgepreßt (σ = Oberflächenspannung der

Flüssigkeit; Gesamtdruck $p = \pi + P_k$; die Veränderlichkeit von π kann vernachlässigt werden).

Vermindert man bei Abwesenheit von Fremdgas den durch die Niveaudifferenz des Quecksilbers erzeugten Druck auf $p = \pi - P_k$, so werden die Kapillaren für den Durchtritt des Dampfes frei, und letzterer drückt die Flüssigkeit von der Platte weg. Ist in diesem Falle der Druck p noch positiv ($\pi > P_k$), so ist für das Adhärieren der Flüssigkeit eine besondere Entlüftung unnötig: ein Luftbläschen unter der Platte verursacht keine Störung. Ist dagegen p negativ, also der wirksame Zug größer als der Dampfdruck, so ist die verdünnteste Lsg. von Luft in der Flüssigkeit übersättigt und strebt die kleinste Luftblase unter der Platte ein unendlich großes Volumen einzunehmen und führt zum Abreißen der Flüssigkeit von der Platte. Daher bietet Wasser bei Zimmertemperatur größere experimentelle Schwierigkeiten als bei hoher Temperatur. Durch Pressen des *Hg* gegen die Platte (Ulmann) wird ein etwa vorhandenes Luftbläschen gelöst und so die Abreißgefahr beim folgenden Zugversuch vermindert.

Daß anderweitige Momente für das Abreißen der Flüssigkeit von der Platte keine Rolle spielen, ersieht man daraus, daß der Überdruck, bei dem durch die mit einer Wasserschicht bedeckten Schottschen Filterplättchen — die nach Ulmann als Membranen dienen — Luftblasen von unten hindurch zu perlen beginnen, etwa gleich dem Zuge ist, bei dem entlüftetes Wasser von ihnen abreißt; bei gröberen Platten entsprechen beide Druckwerte etwa dem angegebenen Maximalradius: Eine Filterplatte „G 4" hat laut Katalog einen maximalen Porendurchmesser von etwa 15 μ; dem entspricht für Wasser bei Zimmertemperatur ($\sigma = 72$ Dyn/cm) ein Druck von $108 \cdot 10^{-4}/r = 14$ cm *Hg*. Luft perlte durch sie in einem Versuch bei 12 cm Überdruck hindurch, Wasser riß in Abwesenheit von Luft bei einem Zuge von 13 cm ab. Eine „G 5 auf 3"-Platte müßte nach der Angabe der Firma (maximaler Porendurchmesser 1·8 μ) bei Luftabwesenheit einen kritischen Überdruck oder Zug von $P = 120$ cm *Hg* zeigen. Es traten jedoch schon bei etwa 69 bis 74 cm Überdruck Luftbläschen durch die wasserbedeckte Membran hindurch, und zwar in beiden Richtungen, je nach Lage der Membran, und sowohl gegen Atmosphärendruck als gegen Wasserdampfdruck. Abreißen bei Luftfreiheit erfolgte bei 65 bis 70 cm Zug, und zwar ohne erkennbaren Temperaturgang zwischen 20° und 80° C (σ ändert sich hier von 72·5 bis 62·5).

Beträgt der Zug gerade $(2\sigma/r - \pi)$, so bildet die Flüssigkeit an einer beliebigen Stelle der Membrankapillare einen halbkugeligen Meniscus vom Krümmungsradius r, der der Beziehung genügt: $P = 2\sigma/r = (RT/v_0) \ln \pi/\pi_0$. (Die Gleichung zeigte die Abhängigkeit des Dampfdruckes vom Krümmungsradius.) Vermindert man den Zug, so füllen sich die — gleichmäßig gedachten — Kapillaren vollständig, und an ihrem Rande bildet sich ein flacherer Meniscus aus, der dem neuen Druckwert P entspricht und die gleiche Dampfdruckänderung wie dieser zur Folge hat. Der Krümmungsradius dieses Meniscus ist also unabhängig von dem Kapillarradius nur durch P bestimmt. Nimmt man dagegen an, daß sich die Kapillare zur Oberfläche hin allmählich erweitert, so verschiebt sich bei Änderung des Druckes der Meniscus zu Stellen mit dem passenden Radius[1]).

Gibt man in das Gefäß der Fig. 2 eine Lsg. mit dem osmotischen Druck P'_L und setzt das Lm. unter Zug verschiedener Größe (P), so ändert sich erfahrungsgemäß die Destillationsgeschwindigkeit im ganzen erfaßbaren Bereich linear mit dem Zuge und geht bei $P = P'_L$ durch Null. Sie ist also einfach proportional der Größe $P - P'_L$ und folglich auch der Dampfdruckdifferenz $\pi - \pi_L$ beider Flüssigkeiten. Das bedeutet, daß die effektive Oberfläche der Flüssigkeit in den Poren bei verschiedenen Zuggrößen konstant bleibt.

Für die Verschiebung der Stelle c in einem Rohr gegebener Weite pro Zeiteinheit, die das Maß der Destillationsgeschwindigkeit ist, gilt also:

$$\frac{dx}{dt} = k(P'_L - P). \tag{20}$$

Ist $P'_L > P$, so ist $\pi_L < \pi$, destilliert also Lm. von der Platte weg und steigt die Grenze *Hg*-Lm. in Fig. 2. Ist $P > P'_L$, so gilt das Umgekehrte. Die Verschiebung in Millimeter pro Stunde und pro Druckdifferenz $P'_L - P = 10$ cm *Hg* ist gleich $k' = 10\,k$. Wir bezeichnen sie als reduzierte Destillationsgeschwindigkeit.

Die reduzierte Destillationsgeschwindigkeit k' ist, zunächst bei konstanter Temperatur, für verschiedene Lösungen die gleiche, wie die folgende orientierende Tabelle zeigt. Sie wurde bei 28° C mit

---

[1]) Hat die Einzelkapillare nicht überall die gleiche Weite und Benetzbarkeit, so ist ein zufälliges Absinken des Meniscus irreversibel und kann zum Nachlassen der Destillationsgeschwindigkeit und Abreißen nach längerer Zeit unterhalb des bei raschem Arbeiten erzielbaren maximalen Zuges führen.

einer SCHOTTschen Filterplatte G 5 auf 3 von 2 cm Durchmesser und einer Rohrweite von 0·8 mm an der Stelle *c* der Fig. 2 erhalten.

Tabelle 1.

	Wasser	Harnstoff			Kapillaraktive Lösung
		0·01 norm.	0·05 norm.[1]	0·16 norm.[2]	0·01 norm.
k'	0·11	0·10	0·12	0·11	0·11

Im ersten Fall (Wasser) wurde P'_L in Gleichung (20) gleich Null gesetzt und erfolgte die Destillation zu der Platte hin; bei den beiden konzentrierteren Harnstofflösungen wurde P'_L nach der Gleichung für ideale Lösungen berechnet und hatte die Destillation die Richtung von der Platte weg. Bei den beiden 0·01 norm. Lsg. konnte die Destillation je nach dem eingestellten Zuge in beiden Richtungen geführt werden und wurde k' aus der Neigung der dx/dt-P-Kurve berechnet. k' ist also bei gegebenem Lm. eine Konstante, auch bei kapillaraktiven Lösungen, bei denen die Verdampfungsgeschwindigkeit der Lsg. möglicherweise kleiner ist als bei einer kapillarinaktiven Lsg. gleichen Dampfdruckes. Störungen in dieser Richtung sind auch keinesfalls zu erwarten, da die effektive Oberfläche der Flüssigkeit in der Membran sehr klein gegen den Querschnitt der Membran ist; infolgedessen sind bei der bisher üblichen ungefähren Gleichheit von Lösungsoberfläche und Membranquerschnitt die Verdampfungs- und Kondensationsvorgänge an der Membran für den ganzen Vorgang geschwindigkeitsbestimmend (die Oberfläche der Lsg. könnte demnach ohne Schaden wesentlich kleiner gewählt werden als bisher). Der Gasweg zwischen Lsg. und Membran und Diffusionsvorgänge in den Porenöffnungen spielen normalerweise keine Rolle[3]).

Schließlich wurde eine Beobachtung gemacht, die für die Anwendung der Methode einen wesentlichen Vorteil darstellt, theoretisch allerdings schwer verständlich ist. Es wurde gefunden, daß die reduzierte Destillationsgeschwindigkeit k' sich zwischen Zimmertemperatur und 80° C kaum ändert. Infolgedessen kann eine Lsg. in diesem und höchstwahrscheinlich in noch weiterem Temperaturbereich mit der gleichen Apparatur untersucht

[1]) Roher Wert, gemittelt aus Messungen bei 18·4° und 39·0°. [2]) Roher Wert, gemessen bei 39·0°. [3]) Das folgt aus der im nächsten Abschnitt genannten Tatsache.

werden. Die Versuche tragen vorläufigen Charakter, reichen jedoch zu dieser Feststellung vollkommen aus. Folgende Tabelle zeigt den Befund:

Tabelle 2.

Temperatur °C		Lösung	k'
18·4	0·05 norm.	Harnstoff	0·11 [1])
27·4		Wasser	$0{\cdot}09_4$
28·0	0·01 „	Harnstoff	0·10
28·0	0·01 „	kapillaraktive Lösung	0·11
30·0		Wasser	0·12
39·0	0·05 „	Harnstoff	0·13 [1])
39·0	0·16 „	„	0·11 [1])
60·0	0·05 „	„	0·11 [1])
60·0	0·01 „	kapillaraktive Lösung	0·12
77·0		Wasser	0·13
79·6	0·05 „	Harnstoff	0·14 [1])

Der Temperaturgang ist überraschend gering. Die Schwankungen beruhen offenbar darauf, daß in der bisherigen Apparatur die Temperaturgleichheit von Lm. und Lsg. noch nicht hinreichend gewahrt war [2]).

Welche Forderungen die Methode an die Temperaturgleichheit der beiden Flüssigkeiten stellt, zeigt die folgende Überschlagsrechnung: Für eine ideale wässerige Lösung gilt:

$$-x = -\Delta\pi/\pi_0 = P/55{\cdot}5\,RT = \lambda\ \Delta T/RT^2 = Mgh/RT \qquad (21)$$

x = Molenbruch des gelösten Stoffes, $-\Delta\pi$ = Dampfdruckerniedrigung, P = osmotischer Druck, ΔT = Siedepunktserhöhung, λ = Verdampfungswärme des Wassers, h = Höhe über dem Flüssigkeitsspiegel, bis zu der der Gasdruck um $\Delta\pi$ fällt. Eine Konzentration von 10^{-5} Mol/Liter, die man sich etwa als zu erstrebende Fehlergrenze der Konzentrationsbestimmung setzen mag, entspricht danach folgenden Werten für die in Gleichung (21) auftretenden Größen:

Tabelle 3.

Temperatur °C	$\Delta\pi$ mm Hg	P mm Hg	ΔT	h mm	$P/\Delta\pi$
25	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	0·18	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	2·5	42000
100	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	0·23	$6{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	3·2	1640

[1]) Rohe Messungen. [2]) Eine verbesserte Apparatur ist im Bau.

Der osmotische Druck übersteigt die Dampfdruckdifferenz also enorm und stellt so einen bequemen Anzeiger für die letztere, eigentlich wirksame Größe dar. Damit einer osmotischen Druckdifferenz von 0·2 mm reelle Bedeutung zukommt, müssen Lösungsoberfläche und Membran auf wenige Millimeter genau in gleicher Höhe bzw. in bekanntem Höhenabstand stehen und müssen vor allem Lg. und reines Lm. auf weniger als 10^{-5} Grad genau die gleiche Temperatur besitzen, allerdings nur im Mittel während längerer Zeiträume. Auch das setzt aber eine hohe räumliche Symmetrie und zeitliche Regelmäßigkeit des Temperaturverlaufs im Thermostaten voraus; eine gemeinsame gleichzeitige Temperaturänderung von Lsg. und Lm. ist belanglos.

Das Kriterium dafür, daß die mittleren Temperaturdifferenzen von Lsg. und Lm. über lange Zeiträume unverändert die gleichen sind, ist die Konstanz der Einzeldestillationsgeschwindigkeit und die Linearität der Kurve Destillationsgeschwindigkeit—Zug. Das Kriterium dafür, daß die Temperaturen beider im Mittel gleich sind, ist das Nullwerden der Destillationsgeschwindigkeit bei einem Zuge, der gleich dem osmotischen Druck der Lösung ist.

Über eine diskontinuierliche, stufenartige Änderung des Dampfdrucks von kapillar adsorbierten Stoffen und über eine neue Methode der Messung des Molekulardurchmessers.

Von

Dan Rădulescu und Silviu Țilenschi.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 4. 37.)

Da die HELMHOLTZ-KELVINsche thermodynamische Beziehung zwischen Kapillardurchmesser und Dampfdruck auch für paucimolekulare Schichten anwendbar sein muß, läßt sich in dem Gebiet wo die Kapillardurchmesser nur wenige 10^{-7} cm erreichten, eine ausgesprochene Unstetigkeit der entsprechenden Dampfdrucke erwarten: die p/r-Kurve erhält dann ein treppenförmiges Aussehen.

Die Höhen der Treppenabsätze lassen sich im voraus berechnen aus den Werten der Oberflächenspannung, der Dichte, des Dampfdrucks bei normaler Oberfläche und des Moleküldurchmessers. Umgekehrt kann der letztere aus dieser Absatzhöhe annähernd berechnet werden.

Dies wird dadurch bedingt, daß die Anzahl Molekeln, die im Kapillardurchmesser Platz haben, bzw. einen Meniscus von nur wenigen Moleküldurchmessern bilden können, eine nur sprungweise Änderung des Meniscus erlauben; so daß, statt einer stetigen Reihe von Krümmungsradien, eine unstetige auftritt.

Diese Erwartungen der Theorie sind durch Messungen des Desorptionsdrucks des Benzols in aktiver Kohle durchweg bestätigt und zahlenmäßig in guter Übereinstimmung mit dem berechneten gefunden worden.

Dadurch sind wir im Besitz einer neuen Methode der Bestimmung des Molekularradius in flüssigem Zustand: der Mittelwert der Höhen der Treppenabsätze ist annähernd gleich dem Molekülradius.

Einleitung.

Um die nachfolgenden, etwas überraschenden, theoretischen und experimentellen Ergebnisse leichter verständlich zu machen, mögen folgende allgemein bekannten und gesicherten Ergebnisse der Forschung vorangeschickt werden, von denen das Neue nur notwendige und logische Folgerung ist.

Bekanntlich treten bei den Seifenblasen wie bei den flachen immer dünner werdenden Flüssigkeitsfilmen „schwarze Stellen" auf, d. h. Teile die so dünn sind, daß die Interferenzfarben nicht mehr erscheinen können. DEVOR[1]) zeigte, daß diese Flüssigkeitslamellen, in denen „schwarze Stellen" verschiedener Dicke im Gleichgewicht

[1]) Bei: PERRIN, J., Les Atomes. S. 72.

miteinander und mit den „farbigen“ sich befinden, Wochen, ja Monate lang haltbar sind. Dies bringt den unzweifelhaften Beweis, daß diese Stellen denselben Dampfdruck und dieselbe Oberflächenspannung wie die normale Flüssigkeit besitzen.

Jean Perrin bewies, daß diese „schwarzen Stellen“ von verschiedenen, sprungweise ineinander übergehenden Dicken waren. Die Dickenmessungen ergaben einwandfrei Filmdicken von der Größenordnung von etwa $490 \cdot 10^{-9}$ cm. Diese „schwarzen Stellen“ sind also „paucimolekulare“ Flüssigkeitsschichten von nur etwa 20 Reihen von Molekeln[1]).

Aus den obigen, einwandfreien Messungen ergeben sich unmittelbar zwei wichtige Sätze:

1. Die Oberflächenspannung paucimolekularer Schichten von mindestens 10 Molekülen aufwärts ist identisch mit der Oberflächenspannung der normalen, polymolekularen Flüssigkeit.

2. Die Dampfspannungswerte und die Gleichgewichtsbedingungen Dampf—Flüssigkeit für pauci- und polymolekulare Schichten sind bis zu Schichten von mindestens 10 Molekülen identisch.

3. G. Bakker hat einwandfrei und ganz allgemein bewiesen, daß „bei einer bestimmten Temperatur die Oberflächenspannung völlig unabhängig von der Krümmung der Kapillarschicht ist“[2]).

4. Lord Kelvin[3]) und später noch klarer und einwandfreier Helmholtz[4]) fanden eine thermodynamische Beziehung zwischen Dampfspannung und Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche:

$$\ln \frac{P_r}{P} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{RT \cdot \delta_{\text{fl.}} \cdot r}, \tag{1}$$

wo P der Dampfdruck über der ebenen Fläche, P_r über einem Meniscus vom Radius r, σ die Oberflächenspannung, $\delta_{\text{fl.}}$ das spez. Gewicht der Flüssigkeit und M ihr Molekulargewicht bedeutet.

Zieht man nun in Betracht, daß nach den Sätzen 1 und 2 die Oberflächenspannung und die Dampfdruck-Gleichgewichtsbedingungen bis ins Gebiet der paucimolekularen Schichten streng un-

---

1) Perrin, J., Arch. Sci. physiques nat. (4) **35** (1913) 384. Les Atomes, Paris 1923. S. 72, 73. 2) Bakker, G., Z. physik. Chem. **80** (1912) 137; **104** (1923) 29. 3) Lord Kelvin, Philos. Mag. (4) **42** (1871) 448. 4) Helmholtz, Wied. Ann. **27** (1886) 508.

verändert bleiben und daß, nach 3, die Krümmung keinen Einfluß auf die Größe der Oberflächenspannung ausübt, so folgt sicher und unmittelbar ein neuer Satz:

5. Die Gleichung (1) gilt unbeschränkt bis zu Krümmungsradien von $200 \cdot 10^{-9}$ cm und, unter gewissen Einschränkungen, auch weiter hinunter.

Wir müssen ausdrücklich betonen, daß in den Satz 5 keine Hypothese sich eingeschlichen hat, und daß er mit nicht mehr und nicht weniger Unsicherheit behaftet ist als 1, 2, 3 und 4.

Es ist vielleicht noch notwendig einige allgemeine Kapillarerscheinungen in Erinnerung zu bringen:

6. Kapillarradius und Krümmungsradius sind bei benetzenden Flüssigkeiten gleich.

7. In spaltförmigen oder unregelmäßigen Kapillarräumen entsprechen die Steighöhen und die Dampfdrucke über der Oberfläche der Flüssigkeit in der Kapillare dem kleinsten sich darin bildenden Krümmungsradius, d. h. sie entsprechen dem Krümmungsradius und dem Dampfdruck einer regelmäßigen zylindrischen Kapillaren, deren Durchmesser der kleinsten Spaltbreite gleich zu setzen ist.

Daraus ergibt sich unmittelbar und frei von irgendwelcher Hypothese der für uns sehr wichtige Satz:

8. Jeglichem System von unregelmäßigen Kapillarräumen entspricht immer ein gleichwertiges System von regelmäßigen zylindrischen Kapillaren.

Deshalb werden alle unsere Betrachtungen sich auf regelmäßige zylindrische Kapillaren beschränken, ohne dadurch der Strenge der Beweisführung und ihrer Gültigkeit irgend eine Schranke zu setzen.

Betrachten wir nun ein System von regelmäßigen zylindrischen Kapillaren aller möglichen Weiten, die teilweise mit Flüssigkeit gefüllt sind. Sie seien in einem Gefäß eingeschlossen und in einen Thermostat versenkt. Es besteht in einem solchen System kein Gleichgewicht: nach der Gleichung (1) ist der Dampfdruck in den engsten Kapillaren am kleinsten. Es setzt also eine isotherme Destillation von allen Menisken zu den kleinsten ein, die auf Kosten der anderen aufgefüllt werden, bis diese voll oder „ersäuft" sind; dann füllen sich die nächst größeren usw.

Das Gleichgewicht ist jeweils nur für einen einzigen Kapillardurchmesser erreichbar: dann sind die engeren vollkommen „ersäuft" und die breiteren vollkommen leer.

Es folgt unmittelbar und mit zwingender Notwendigkeit der bekannte Satz:

9. „Jedem bestimmten Dampfdruck über einem Kapillarsystem entspricht ein bestimmter Kapillarradius, der genau nach der Formel (1) berechnet werden kann und tatsächlich den kleinsten noch nicht vollkommen gefüllten Kapillaren entspricht".

Adsorptions- und Desorptionsisotherme.

Nehmen wir ein trocknes, festes unlösliches Dispersoid, z. B. eine bestimmte, nicht allzukleine Menge aktiver Kohle. Sie darf, entsprechend dem Satz 8, einem System unendlich vieler regelmäßiger Kapillaren aller Weiten gleichgesetzt werden.

Lassen wir sie, bei bestimmter Temperatur, eine kleine Menge reinen Dampfes adsorbieren. Es sei g die pro Gramm Kohle adsorbierte Dampfmenge und P_r der entsprechende gemessene Dampfdruck der adsorbierten Flüssigkeit über der Kohle. Verfahren wir so bis zur Sättigung und tragen wir g als Abszisse und P_r als Ordinate auf. Wir erhalten so die Adsorptionsisotherme. Bei der Bestimmung der „Desorptionsisotherme" verfährt man genau umgekehrt. Die Erfahrung lehrt, daß bei „reinen Versuchen" beide Kurven sich fast genau überdecken. Damit haben wir den Beweis, daß die Prozesse streng reversibel sind[1]).

Die Unstetigkeit der Adsorptions- und Desorptionsisothermen und ihre Beziehung zum Moleküldurchmesser.

Bleiben wir bei dem Beispiel der aktiven Kohle. Einer bestimmten Menge davon entspricht, laut Satz 8, ein äquivalentes System von unendlich vielen zylindrischen Kapillaren, die eine stetige Reihe aller möglichen Kapillarradien darstellen. Eine oberflächliche Betrachtung könnte uns nun zu der Annahme führen, daß wegen dieser Stetigkeit der Kapillardurchmesserreihe auch die Adsorptionsisotherme eine stetige Kurve sein muß. Beim näheren Zusehen wird man aber eines Besseren belehrt.

Denken wir uns den einfachsten Fall einer Flüssigkeit mit „kubischen" oder kugelförmigen Molekeln vom Radius ϱ. Es ist

[1]) Siehe z. B.: Burrage, Chem. Zbl. **1934**, I, 24.

einleuchtend, daß der Meridian eines Meniscus einem Aneinanderreihen von *ganzen* Molekeln entspricht; deshalb kann sich die Länge dieses Meridians *nur sprungweise*, um je 2ϱ vergrößern. Da weiter der Krümmungsradius r dem tatsächlichen Molekülradius der die Kapillare auffüllenden Flüssigkeit gleich zu setzen ist, und da dieser ebenfalls nur um ϱ sich sprungweise ändern kann, kommen wir zu dem folgenden ebenso einleuchtenden wie unerwarteten Satz:

10. *Die Krümmungsradien der Menisken und die durch diese bestimmten scheinbaren Radien r der mit einer Flüssigkeit vom Molekülradius ϱ gefüllten festen Kapillaren sind immer ganze Vielfache des Molekularradius ϱ und ändern sich nur sprungweise um diesen Betrag.*

Dadurch aber können, laut 9, auch die Dampfdrucke bei einem solchen System sich nur sprungweise um bestimmte Beträge ändern.

Einwände.

Bevor wir aus diesem Satz die naheliegenden theoretischen und praktischen Schlüsse abzuleiten versuchen, wollen wir einige Einwände in Betracht ziehen und einige vielleicht notwendige Erläuterungen hinzufügen.

Wir wählen zuerst absichtlich den einfachsten Fall kubischer oder fast kugelförmiger Molekeln (wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff oder Tetramethylmethan usw.).

Sprechen wir zuerst für diesen einfachsten Fall den nächstliegenden Einwand aus:

Obiger Satz behauptet *implizite*, daß in der Flüssigkeit sowie an der Oberfläche der Menisken, unabhängig von der Krümmung und unabhängig von der Anzahl der Molekülschichten, *der Abstand der Moleküle derselbe bleibt.*

Diese Annahme könnte auf den ersten Blick gewagt erscheinen. Sie ist im Gegenteil vollkommen begründet durch die Sätze 1, 2 und 3 der Einleitung, von denen der erste und der zweite unmittelbare Folgerungen aus Erfahrungstatsachen im Gebiete der paucimolekularen Flüssigkeitsschichten darstellen, während der dritte einer einwandfreien thermodynamischen Ableitung entspricht. Alle drei Sätze bringen aber übereinstimmend und auf drei verschiedenen Wegen den unwiderleglichen Beweis, daß *der Abstand und die Packungsweise der Molekeln im paucimolekularem Ge-*

biet dieselben bleiben wie in gewöhnlichen Flüssigkeitsschichten; denn würde sich der mittlere Abstand oder — was dynamisch auf dasselbe herauskommt — die Packungsart der Molekeln bei paucimolekularen Schichten und sehr kleinen Krümmungsradien merklich ändern, dann müßten auch Dampfdruck und Oberflächenspannung sich in noch stärkerem Maße ändern, weil diese Größen in erster Linie ein Ausdruck der gegenseitigen Anziehung der Molekülen sind, und das wenige, was wir mit Sicherheit von diesen Kräften behaupten können, ist, daß sie einen sehr steilen Abfall mit der Entfernung aufweisen, und infolgedessen ist bei der kleinsten Änderung des mittleren Abstandes der Molekeln eine bedeutende Änderung der Oberflächenspannung mit Bestimmtheit zu erwarten und höchstwahrscheinlich auch eine Änderung des Dampfdruckes.

Da dies bei der in der Einleitung betrachteten Größenordnung sich nicht bemerkbar machte, ist man berechtigt anzunehmen, daß wenigstens bis zu diesen Grenzen der Abstand der Molekeln und ihre Packung unverändert bleiben. Noch mehr: es ist durch nichts bewiesen, daß die dort angegebenen Grenzen tatsächlich die untersten Grenzen dieser Unveränderlichkeit der Packung darstellen. Es ist Sache der Erfahrung, diese Grenzen durch geeignete Versuche festzustellen. Experimentelle Andeutungen in diesem Sinne werden weiter unten gegeben.

Obige Erörterung läßt sich aber — mutatis mutandis — auch auf unregelmäßig gestaltete Molekeln, mindestens bis zu den erwähnten Grenzen, übertragen; denn bei nicht allzukleiner Molekelzahl dürfte höchstwahrscheinlich auch die Packungsart unverändert bleiben. Es ist natürlich zu erwarten, daß der Einfluß der Gestalt der Molekeln im Gebiete ausgesprochen paucimolekularer Kapillargebilde besonders bemerkbar wird. Wie sich dies auswirken kann, ist vor allem durch Erfahrung zu ermitteln.

Die neuen Sätze.

Da laut Satz 10 immer

$$r = n\varrho \qquad (2)$$

wo n eine ganze Zahl ist, so folgt durch Einsetzen in (1):

$$\ln P_r = \ln P - \frac{2\cdot\sigma\cdot M}{R T \vartheta_{fl}} \cdot \frac{1}{n\varrho}, \qquad (3)$$

was zu den folgenden Sätzen führt.

11. Bei einer bestimmten Temperatur kann der Dampfdruck einer kapillaradsorbierten, reinen Flüssigkeit nur diskrete Werte annehmen, die nach (3) im voraus berechnet werden können.

12. Die Adsorptions- bzw. Desorptionsisothermen sind diskontinuierlich, treppenförmig und sind von der Natur des Kapillaradsorbenten unabhängig.

13. Die experimentelle Bestimmung der P_r-Werte erlaubt die Berechnung des mittleren Moleküldurchmessers ϱ.

Beispiel der Berechnung einer Adsorptionsisotherme.

Gegeben sei reines bei 10° in trockner entgaster aktiver Kohle kapillaradsorbiertes Benzol, dessen Molekülradius ziemlich übereinstimmend von vielen Forschern zu $20{\cdot}6 \cdot 10^{-9}$ cm bestimmt worden ist. Wir setzen dann in der Formel (3) folgende Werte ein:

$$\varrho = 20{\cdot}6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$$
$$\delta_{10^\circ} = 0{\cdot}8840$$
$$\sigma_{10} = 29{\cdot}2$$
$$P = 45{\cdot}5 \text{ mm.}$$

Dann erhalten wir

$$\log_{10} P_r = \log_{10} P - 95{\cdot}0 \cdot \frac{1}{20{\cdot}6 \cdot n}.$$

Da wir uns einen Meniscus aus weniger als 5 Molekeln kaum denken können, so darf man als kleinstes n mindestens 5 setzen. Man erhält so folgende lehrreiche Reihe für die allein möglichen r- und P_r-Werte.

Tabelle 1.

n	$r \cdot 10^9$ cm	P_r mm	n	$r \cdot 10^9$ cm	P_r mm
5	103·0	5·4	19	391·4	26·0
6	123·6	7·8	20	412·0	26·8
7	144·2	10·0	21	432·6	27·5
8	164·8	11·9	22	453·2	28·1
9	185·4	13·9	23	473·8	28·7
10	206·0	15·7	24	494·4	29·2
11	226·6	17·3	25	515·0	29·7
12	247·2	18·8	26	535·6	30·2
13	267·8	20·1	27	556·2	30·7
14	288·4	21·5	28	576·8	31·1
15	309·0	22·4	29	597·4	31·5
16	329·6	23·4	30	618·0	31·9
17	350·2	24·3	50	1030·0	36·8
18	370·8	25·2	51	1050·6	36·95

Tabelle 2. Desorptionsverlauf des Benzols zwischen 16 und 5 mm in aktiver Kohle bei 10° mittels eines elektrolytisch entwickelten Wasserstoffstroms, und die daraus ermittelten bzw. berechneten P_r-, r- und ϱ-Werte. Die I. Kolonne gibt das *Cu*-Gewicht in Coulombmeter, die II. den atmosphärischen Druck A (auf 0° reduziert), die III. das Gewicht *Gs* des jeweils desorbierten Benzoldampfes; die IV. den aus den ersten drei Werten ermittelten P_r-Wert; die V. den aus Tabelle 1 entnommenen, im voraus berechneten Wert von P_r; die VI. den aus dem ermittelten P_r-Wert nach der Formel (1) berechneten r-Wert; die VII. den aus der Tabelle 1 entnommenen theoretischen r-Wert; VIII. die Anzahl n der Molekeln im Kapillardurchmesser; IX. den aus den experimentellen Daten ermittelten ϱ-Wert; X. ϱ-Mittelwert aus allen Literaturangaben.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Cu g	*A* mm *Hg*	*Gs* g	P_r gef. mm *Hg*	P_r ber. mm *Hg*	$r \cdot 10^9$ gef. cm	$r \cdot 10^9$ ber. cm	n	$\varrho \cdot 10^9$ gef. cm	$\varrho \cdot 10^9$ ber. cm
0·1017	734·5	0·0137	16·0	15·7	209·2	206·0	10	20·9	20·6
0·1158	734·5	0·0156	16·0	15·7	209·2	206·0	10	20·9	20·6
0·1110	734·5	0·0152	16·3	15·7	213·0	206·0	10	21·3	20·6
0·1104	734·5	0·0148	16·0	15·7	209·2	206·0	10	20·9	20·6
Sprung ohne Übergang									
0·2234	734·5	0·0258	13·6	13·9	181·6	185·4	9	20·2	20·6
0·1288	734·5	0·0151	13·8	13·9	183·3	185·4	9	20·4	20·6
Sprung ohne Übergang									
0·1381	734·5	0·0144	12·2	11·9	165·1	164·8	8	20·6	20·6
0·1587	740·0	0·0163	12·2	11·9	165·1	164·8	8	20·6	20·6
Sprung ohne Übergang									
0·1619	728·0	0·0127	9·2	10·0	136·8	144·2	7	19·5	20·6
0·1654	738·5	0·0131	9·4	10·0	138·6	144·2	7	19·8	20·6
0·1557	736·5	0·0123	9·3	10·0	137·9	144·2	7	19·7	20·6
0·2534	736·5	0·0207	9·6	10·0	140·5	144·2	7	20·0	20·6
0·1480	734·5	0·0115	9·2	10·0	136·8	144·2	7	19·5	20·6
0·1718	734·5	0·0140	9·6	10·0	140·5	144·2	7	20·0	20·6
0·1584	734·5	0·0128	9·5	10·0	139·1	144·2	7	19·9	20·6
0·3632	732·5	0·0300	9·7	10·0	141·5	144·2	7	20·2	20·6
0·6940	732·5	0·0558	9·5	10·0	139·1	144·2	7	19·9	20·6
0·2000	733·0	0·0156	9·2	10·0	136·8	144·2	7	19·5	20·6
0·2226	733·0	0·0177	9·4	10·0	138·6	144·2	7	19·8	20·6
Sprung ohne Übergang									
0·2394	723·0	0·0160	7·8	7·7	124·3	123·6	6	20·7	20·6
0·2250	721·5	0·0149	7·7	7·7	123·4	123·6	6	20·6	20·6
0·2173	721·5	0·0144	7·7	7·7	123·4	123·6	6	20·6	20·6
0·3307	722·5	0·0218	7·7	7·7	123·4	123·6	6	20·6	20·6
0·4475	722·5	0·0285	7·4	7·7	120·7	123·6	6	20·1	20·6
Kurzes Übergangskontinuum									
0·6510	737·0	0·0283	5·2	5·4	100·9	103·0	5	20·1	20·6
0·6699	738·0	0·0299	5·3	5·4	101·7	103·0	5	20·3	20·6
0·5800	738·0	0·0251	5·2	5·4	100·9	103·0	5	20·1	20·6
0·3855	738·5	0·0165	5·1	5·4	100·2	103·0	5	20·0	20·6

Weiter Kontinuum.

Diese Tabelle ist deshalb interessant, weil sie zeigt, daß im Gebiete sehr kleiner Krümmungsradien die Druckunterschiede genügend groß sind, um der Messung zugänglich zu werden. Erst bei relativ weiten Kapillarräumen liegen die diskreten Werte so nahe aneinander, daß sie auch für sehr genaue Bestimmungen ein Kontinuum vortäuschen können. Soweit die Theorie. Sehen wir nach ihrer experimentellen Bestätigung.

Experimentelle Bestätigung der Theorie.

Eine erste Bestätigung unserer Theorie finden wir in den Arbeiten von ALLMAND und BURRAGE[1]). Sie fanden für die Adsorption verschiedener Substanzen (CCl_4, CS_2, H_2O, Benzol usw.) an mehreren Sorten von aktiver Kohle und auch an Silicagel, daß „keine zusammenhängenden Kurven zu erhalten sind, sondern einzelne rechtwinklige Stufen von streng treppenförmigem Charakter, und daß die jeweiligen Drucke sich momentan einstellen und der Prozeß vollkommen reversibel ist".

Leider haben diese verdienten Forscher die Bedeutung ihrer Resultate vollkommen mißverstanden und als „Vergiftungserscheinungen" der aktiven Oberfläche gedeutet.

Unsere nach eigner Methode durchgeführten Bestimmungen der Desorptionskurven haben — wie die Tabellen 1 und 2 auf den ersten Blick zeigen — eine unerwartet gute qualitative und quantitative Bestätigung der Theorie geliefert.

Bei einer Wiederholung desselben Versuchs erhielten wir wieder genau dieselben Stufen mit fast denselben Einzelwerten. Wir begnügen uns hier damit, die P_r-Werte anzugeben:

Tabelle 3.

Stufe	10 ϱ	9 ϱ	8 ϱ	7 ϱ	6 ϱ
Gefunden	16·0 mm	13·6	11·8	9·0	7·6
	16·1 mm	13·8	11·7	9·0	7·6
		13·6	11·7	9·0	7·7
		13·5		8·9	7·6
Ber.	15·7	13·9	11·9	10·0	7·7

Das „treppenförmige" Aussehen der Desorptionsisothermen in diesem Gebiet ist, wie die Fig. 1 bis 3 beweisen, besonders ausgeprägt.

---

1) ALLMAND und BURRAGE, Chem. Zbl. **1930**, II, 3382; **1931**, II, 26; **1934**, I, 22.

Wir geben in Fig. 3 als weiteres Beispiel für unsere Bestimmungen einen Teil der Desorptionsisotherme des Benzylchorids.

Je höher man geht, um so schmäler werden die Treppen. Dies hat unter anderem folgenden einfachen Grund: je höher der Dampf-

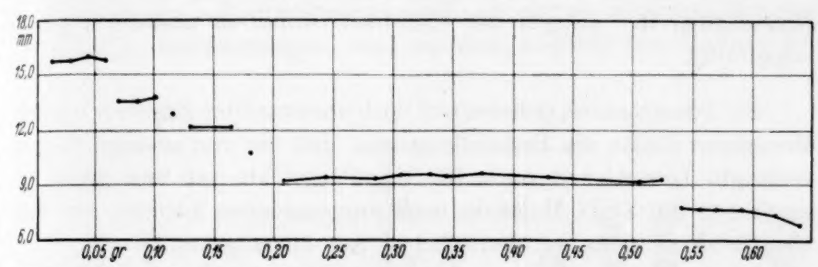


Fig. 1. **Desorptionskurve des Benzols in aktiver Kohle bei 10'0° im Intervall 16 mm bis 6 mm. Erste Versuchsreihe.**

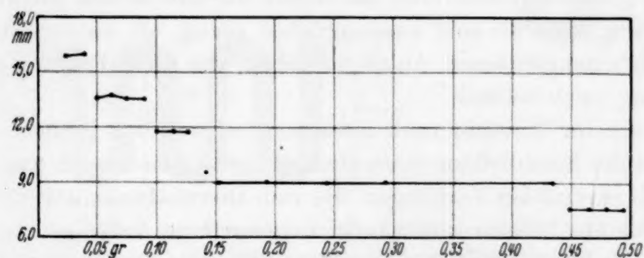


Fig. 2. **Desorptionskurve des Benzols in aktiver Kohle bei 10°, im Intervall 16 mm bis 6 mm. Zweite Versuchsreihe.**

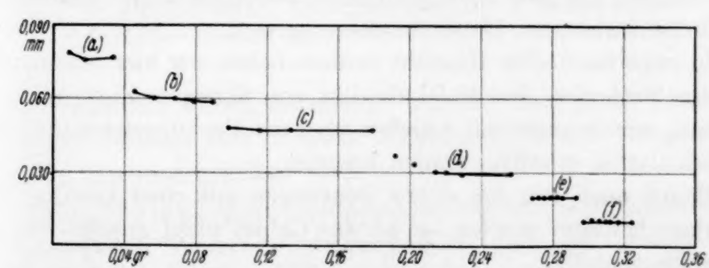


Fig. 3. **Desorptionsisotherme des Benzylchlorids bei 27°. Aus den Treppenabständen läßt sich für ϱ der Mittelwert $23'0 \cdot 10^{-9}$ cm berechnen.**

druck, desto mehr Flüssigkeit muß aus den Kapillaren verdampfen, um die diesem Drucke entsprechende Konzentration zu erreichen, so daß, um nur wenige Punkte einer höheren Stufe zu erhalten, schon

bedeutende Dampfmengen den Kapillaren entnommen werden müssen. Es sind besondere Kunstgriffe nötig, um die höheren „Stufen" in einiger Länge zu bekommen. Doch darüber in einer der nächsten Arbeiten.

Jedenfalls ist die Richtigkeit dieser Erklärung schon bei der Betrachtung der Längen der einzelnen Stufen in unseren Figuren augenfällig.

Ein interessantes, sicheres und doch unerwartetes Ergebnis unserer Messungen dürfte die Feststellung sein, daß die von unseren Sätzen verlangte Unstetigkeit auch für Kapillargebilde von nur sechs, ja sogar von nur fünf Molekeln noch ausgesprochen auftritt, um erst von da an in einen kontinuierlichen Ast überzugehen.

Die in diesem Gebiet auftretenden kleinen, aber unzweifelhaft reellen systematischen Abweichungen vom Mittelwert (siehe die Stufen 7ϱ und 5ϱ) sind noch nicht reif für eine ernste theoretische Auswertung, aber sie sind ausgesprochen genug, um zu verlockenden neuen Arbeitshypothesen Anlaß zu geben, die ihrer Prüfung an der Erfahrung noch harren.

In anderer Hinsicht noch interessanter, weil von größerer Tragweite, ist die Erschließung eines einzigartigen Gebietes von unstetigen und doch reversiblen Vorgängen, die vom thermodynamischen Standpunkt aus ein Novum voll allerlei unerwarteter Aufgaben darstellt.

Man bedenke nur, daß wir es hier z. B. mit streng reversiblen und doch unstetigen Vorgängen zu tun haben, deren Elementarkomponenten für jede Stufe identische paucimolekulare Gebilde von bekannter wirksamer Phasenausdehnung sind.

In experimenteller Hinsicht endlich haben wir hier eine der einfachsten Methoden, den Molekülradius von flüssigem Zustand zu bestimmen, womit eventuell Angaben über die Packungsweise und über die Assoziation erhalten werden könnten.

Mögen auch einzelne dieser Deutungen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet werden, so ist das Gebiet nicht minder neu und vielversprechend.

Experimenteller Teil.

Zur Bestimmung der Desorptionsisothermen fanden wir, als geeigneteste und allgemeinste, die folgende Methode, die im Prinzip nur eine bequeme zweckmäßige Abänderung anderer bekannter dynamischer Dampfdruckbestimmungsmethoden ist.

Wir können uns deshalb mit einer nur kurzen Erläuterung begnügen[1]). Ein elektrolytisch entwickelter coulombmetrisch gemessener Wasserstoffstrom durchstreicht eine Kolonne von Bimssteinstücken, die sich in einem Sättigungsapparat (Fig. 4, *S*) befindet und reichlich mit der reinen Flüssigkeit, deren Dampfdruck gemessen werden soll, durchtränkt wird. Ab und zu, nach einer längeren Reihe von Bestimmungen, wird aus dem abgebildeten Hahntrichter

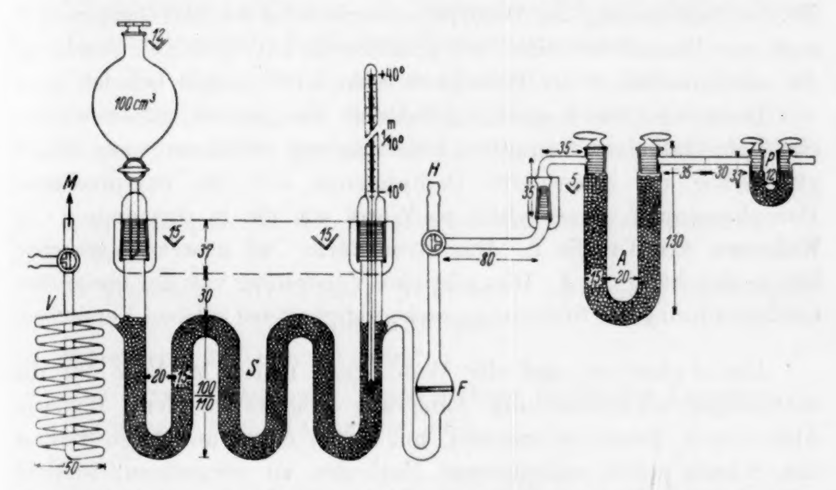


Fig. 4. **Apparatur zur Messung der Dampfdrucke. Die Apparatur zur Entwicklung, Reinigung und Messung des Wasserstoffstroms, die zur Mitführung dient, ist als bekannt und aus Übersichtlichkeitsgründen fortgelassen.** *M* **Ölmanometeranschluß.** *V* **Vorwärmerschlange.** *S* **Sättigungsrohr.** *F* **Frittefilter.** *H* **Ausgleichshahn.** *A* **Adsorptionsrohr.** *P* **Sicherheitsrohr.**
Hersteller: Greiner & Friedrich, G. m. b. H., Stützerbach.

die verdampfte Flüssigkeitsmenge ersetzt. Der ganze „Sättigungsapparat" befindet sich in einem Thermostat, dessen Temperatur auf $\pm 0{\cdot}02°$ konstant gehalten wird.

Der sehr langsame (besonders ist dies bei Desorptionsmessungen zu beachten!) Wasserstoffstrom passiert dann ein gewogenes, mit aktiver Kohle gefülltes *U*-Rohr *A*, an den er die ganze mitgeführte Dampfmenge abgibt.

---

[1]) Einzelheiten und Vorsichtsmaßregeln bei solchen Bestimmungen siehe einstweilen bei: Braune, Z. anorg. allg. Chem. **111** (1922) 109. Siehe auch unsere Arbeit in: Bull. Soc. Chim. Romania **17** (1935) 323 bis 327.

Sei A der atmospärische Druck in mm Hg, g das Gewicht der mitgeführten Dampfmenge, k die im Coulombmeter abgeschiedene Kupfermenge, z die Anzahl der hintereinander geschalteten Elektrolyseure (bei unseren Versuchen beträgt sie durchweg 5) und M das Molekulargewicht der Flüssigkeit; dann beträgt die gesuchte Dampfspannung P:

$$P = \frac{63{\cdot}57 \cdot (A - P) \cdot g}{z \cdot k \cdot M}.$$

Bei der Bestimmung der Desorptionswerte wird das Sättigungsrohr S, statt mit Bimssteinstücken, mit granulierter aktiver Kohle beschickt, die mit dem Dampf der Flüssigkeit mehr oder weniger beladen wird.

Dann wird, bei konstant gehaltener Temperatur, genau wie bei einer gewöhnlichen Dampfdruckbestimmung verfahren: man erhält gleichzeitig die desorbierte Dampfmenge und die entsprechende Dampfspannung. Man erhält so Werte wie die in den ersten vier Kolonnen der Tabelle 2. Die Stromstärke bei unseren Versuchen betrug durchweg 0·1 A. Dies gibt eine Vorstellung von der geeigneten Größenordnung der Strömungsgeschwindigkeit bei solchen Versuchen.

Das Aufsuchen und die Wahl einer neuen Methode für die Sättigungsdruckbestimmung entsprang keineswegs dem Wunsch, Altes durch Neues zu ersetzen, um durch einen unnötigen Ballast den Schatz schon vorhandener Methoden zu vermehren, sondern praktischen und theoretischen Gründen, die schwerwiegend genug sind, um eine Besprechung zu rechtfertigen.

Die zu lösende Aufgabe verlangt eine sehr genaue Bestimmung der Dampfspannung sowohl für die normale, wie für die kapillaradsorbierte Substanz. Insbesondere ist für die höheren Stufen, für größere n-Werte, wie die Tabelle 1 ohne weiteres zeigt, eine Genauigkeit von mindestens 0·2 bis 0·3% unbedingt notwendig.

Unsere Aufgabe verlangt außerdem (was man ohne weitere Erläuterungen einsieht) eine große Anzahl kontinuierlich auszuführender Bestimmungen von gleichbleibender Genauigkeit. Sie stellt auch hohe Anforderungen an der Reproduzierbarkeit.

Bedenkt man nun, daß diese Reproduzierbarkeit, bei sorgsamer Arbeit, in erster Linie von der Konstanthaltung der Temperatur innerhalb sehr enger Grenzen (0·02°!) abhängt, so erfährt das Temperaturgebiet, in dem man mit einfachen Mitteln bequem sehr viele Bestimmungen anstellen kann, eine ziemlich enge Begrenzung: 0° bis 30°. Darüber hinaus kommen nur noch unhandliche kostspielige

Apparaturen in Betracht. Nun sind aber die Dampfdrucke, zwischen 0° und 30°, für die meisten Flüssigkeiten kleiner als 10 mm und liegen bei Desorptionsmessungen im Gebiet um 1 bzw. 0·1 mm und noch tiefer. Daher eignen sich, wie ersichtlich, nur noch dynamische Methoden für unsere Zwecke. Unsere Methode hat, bei großer Bequemlichkeit und bedeutendem Anwendungsgebiet, was die Natur der Flüssigkeiten betrifft, noch den Vorteil, daß sie ihrer Einfachheit und Übersichtlichkeit wegen, die wenigsten Fehlerquellen aufweist und darum die größte Reproduzierbarkeit garantiert.

Um den Grad der Reproduzierbarkeit und Genauigkeit, bei sorgsamer Ausführung, ins richtige Licht zu setzen, mögen einige Zahlen aus einer später erscheinenden umfangreichen Arbeit als Beleg dienen.

I. Sättigungsdruck des Benzols bei einigen Temperaturen:

a) Bei 15°.

P gemessen: 57·93 mm; 57·97 mm; 58·01 mm; 58·08 mm; 57·93 mm; 57·97 mm.

Mittelwert: 58·0 mm ± 0·1 mm.

Nun zum Vergleich die Werte anderer namhafter Forscher:

Regnault: 58·9, Kahlbaum: 58·0.

b) Bei 10°.

P gemessen: 45·46 mm; 45·45 mm; 45·51 mm; 45·55 mm.

Mittelwert aus 30 Bestimmungen: 45·5 mm ± 0·05 mm.

Vergleichswerte:

Young: 45·43 mm, Worringer: 45·68 mm, Regnault: 45·25 mm, Kahlbaum: 44·8 mm.

Dampfspannungen unter 1 mm:

II. Dampfspannungswerte des Benzylchlorids:

a) Bei 0°.

P gemessen: 0·189 mm; 0·190 mm; 0·190 mm; 0·190 mm.

Mittelwert: 0·190 mm ± 0·0005 mm.

b) Bei 10°.

P gemessen: 0·386 mm; 0·385 mm; 0·385 mm; 0·384 mm.

Mittelwert: 0·385 mm ± 0·001 mm.

c) Bei 17°.

P gemessen: 0·645 mm; 0·645 mm; 0·645 mm.

Mittelwert: 0·645 mm ± 0·001 mm.

III. Sättigungsdruck des Benzylbromids:

a) Bei 0°.

P gemessen: 0·0653 mm; 0·0652 mm; 0·0652 mm.

Mittelwert: 0·0652 mm ± 0·0002 mm.

b) Bei 17°.

P gemessen: 0·2467 mm; 0·2469 mm; 0·2475 mm.

Mittelwert: 0·247 mm ± 0·0005 mm.

Diese Zahlenbelege sollen folgende Vorteile der Methode veranschaulichen:

a) Die Reproduzierbarkeit der Werte auf 0·2%, größte Abweichung vom Mittelwert 0·5%!

b) Der durch diese Reproduzierbarkeit gewährleistete „Sicherheitskoeffizient für vereinzelte Werte“ übersteigt nie 0·5% und bleibt praktisch unverändert für *P*-Werte zwischen 60 mm und 0·06 mm, also innerhalb dreier Zehnerpotenzen des zu messenden Dampfdrucks.

Dies ist gerade für den hier verfolgten Zweck von großem Vorteil. Daß auch, was die Absolutwerte betrifft, die Methode bei richtiger Ausführung sehr zuverlässig ist, dafür möge der Vergleich mit den Werten der bedeutendsten Forscher bei derselben Temperatur dienen.

Zum Schluß möchten wir bei der Ausführung solcher Versuche vor einer manchmal groben, immer aber höchst gefährlichen Fehlerquelle warnen: man nehme nie für solche Berechnungen als Grundwerte die in den Tabellen angegebenen Sättigungsdrucke, mögen sie auch von den zuverlässigsten und angesehensten Forschern stammen!

Daß auch die letzteren nicht immer gut untereinander übereinstimmende Zahlen geben, dafür mögen zuerst die obigen aus den Tabellen entnommenen *P*-Werte für Benzol bei 10° und 15° als Beispiel dienen: Werte von Forschern wie Kahlbaum und Regnault fallen bei 15° um mehr als 1·5% verschieden aus. Da scheint es, daß Kahlbaum viel näher dem wahren Wert ist. Aber bei 10° kehrt sich die Sache vollkommen um:

Da ist wieder Regnaults fast 1% verschieden von Kahlbaums Wert, aber diesmal sehr nahe an unserem und an Youngs Wert.

Wie weit manchmal auch bei den allerbesten Forschern die einzelnen Werte von den richtigen entfernt sein können, kann an einem besonders krassen Beispiel gezeigt werden.

Dazu diene folgende kurze Wertereihe aus den Bestimmungen, die Frau MARIE ALEXA nach dieser Methode ausführte:

Höchst reines durch frakt. Destillation und Ausfrieren erhaltenes Äthylenbromid zeigte folgende P-Werte:

a) Bei 0°.

2·025 mm; 2·025 mm; 2·025 mm; 2·027 mm; 2·027 mm.

Mittelwert: 2·03 mm ± 0·005 mm.

Nun bei REGNAULT[1]): $P_0 = 6·42$ mm!

b) Bei 10° fand weiter Frau Dr. ALEXA:

P gemessen: 4·59 mm; 4·59 mm; 4·60 mm; 4·61 mm; 4·60 mm; 4·60 mm; 4·61 mm.

Mittel: $P_{10°} = 4·60$ mm ± 0·01 mm.

REGNAULT dagegen fand[1]): $P_{10°} = 6·42$ mm.

Daß REGNAULTS Werte hier durch irgendeine unbekannte bedeutende Fehlerquelle entstellt werden, wird auch durch die Werte anderer Forscher bewiesen.

So fand R. $P_{20°} = 10·57$ mm, während KAHLBAUM noch bei 25° den bedeutend niedrigeren Wert $P_{25°} = 9·58$ mm fand.

Weiter gibt REGNAULT $P_{30°} = 17·20$ mm, während PATTERSON und THOMSEN[2]) $P_{37°} = 14·0$ mm fanden.

Man bedenke, was geschehen konnte, wenn wir auf die verdiente Autorität REGNAULTS bauend, nur obige Werte als Basis für unsere Rechnungen genommen hätten.

Daß solche Fehler zu den Seltenheiten gehören, ist unzweifelhaft, aber Unterschiede von einigen Prozenten sind zwischen den Werten der namhaftesten und gewissenhaftesten Forscher keine Seltenheit, sondern fast die Regel. Daß bei solchen kleineren Differenzen die Temperaturbestimmung eine Hauptrolle spielt, scheint sicher zu sein. Nun aber brauchen wir für unser Gebiet eine auf etwa 0·2 bis 0·3% des P-Wertes sichere Bestimmung. Sie ist, wie wir gesehen haben, leicht zu erreichen.

Halten wir die Temperatur im Thermostat auf 0·02° konstant und bestimmen unter denselben Bedingungen sowohl die P- wie die P_r-Werte, dann ist auch bei fehlerhafter Temperaturbestimmung das richtige Verhältnis der gemessenen

[1]) REGNAULT, Mem. Paris **26**, 462. [2]) PATTERSON und THOMSEN, J. chem. Soc. London **93**, 368.

Werte, innerhalb der angegebenen Grenzen, mit Sicherheit erreicht. Und darauf kommt es bei unseren Bestimmungen an.

Man versäume also nie, die P- und P_r-Werte nach derselben Methode und unter genau denselben Bedingungen selbst zu bestimmen.

Diese Arbeit wurde im Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Cluj, mit Hilfe eines von der Königlichen Akademie zu Amsterdam gütigst bewilligten Stipendium aus der VAN 'T HOFF-Stiftung ausgeführt.

Es möge deshalb der Akademie herzlich gedankt und diese Arbeit dem Andenken des großen holländischen Forschers pietätvoll gewidmet sein.

Cluj, 15. März 1937.

Über die Diffusion von heterodispersen Stoffen.

Von

I. Sakurada und M. Taniguchi.

(Aus dem Technisch-chemischen Institut der Kaiserlichen Universität zu Kioto.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 3. 37.)

Aus dem bekannten FICKschen Gesetz wurde eine Diffusionsgleichung für heterodisperse Stoffe abgeleitet und gefunden, daß die STEFAN-KAWALKIsche Tabelle in erster Näherung auch für heterodisperse Stoffe anwendbar ist, wobei der Diffusionskoeffizient D des heterodispersen Stoffs folgendermaßen definiert werden muß:

$$D = \frac{100^2}{\left(\sum_{i=1}^{i=m} c_i/\sqrt{D_i}\right)^2}$$

$$c_1 + c_2 + c_3 \cdots + c_m = 100.$$

Es bedeuten hier c_i und D_i den prozentualen Gehalt und Diffusionskoeffizient der i-ten Substanz des heterodispersen Stoffes.

Die Gültigkeit der obigen Gleichung wurde an künstlichen Gemischen experimentell gezeigt. Es wurde ferner festgestellt, daß man bei den Diffusionsversuchen von hochpolymeren Naturstoffen auch vernünftige Resultate erhält, wenn man unter den im Text näher beschriebenen Vorsichtsmaßregeln arbeitet.

Es ist bekannt, daß bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten hochpolymerer Naturstoffe nach der OEHOLMschen oder einer entsprechenden Vierschichtenmethode die aus den sogenannten STEFAN-KAWALKIschen Tabellen errechneten Diffusionskoeffizienten D sehr oft, sogar fast stets denselben anomalen Gang zeigen: Der D-Wert der vierten (obersten) Schicht ist viel zu hoch, die Werte der ersten und dritten Schicht stimmen annähernd überein, die zweite Schicht zeigt oft eine sehr große Abweichung von den übrigen Werten.

Die beobachteten Abweichungen vom FICKschen Gesetz werden gewöhnlich auf „Heterodispersität" der Substanzen[1]) oder „Affinitätswirkung" zwischen den Teilchen des gelösten Stoffs untereinander und mit Lösungsmittelmolekülen zurückgeführt[2]).

---

[1]) HERZOG, R. O. und POLOTZKY, Z. physik. Chem. **87** (1914) 449. FRANK, V. und MONDERZYK, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 875. SAMEC und KNOPP, Kolloid-Beih. **39** (1934) 438. [2]) KRÜGER, D. und GRUNSKY, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 115.

Obwohl bei hochpolymeren Naturstoffen die Heterodispersität vor allem in Frage zu kommen scheint, liegt bisher, soweit uns bekannt ist, keine eingehende theoretische Behandlung der Diffusion von heterodispersen Stoffen vor.

Im folgenden soll diese Frage theoretisch behandelt und gezeigt werden, daß die theoretisch aufgestellte Gleichung tatsächlich mit den an künstlichen Gemischen durchgeführten Experimenten gut übereinstimmt.

Theoretisches.

Das erste und zweite Fick*sche* Gesetz lassen sich durch die folgenden Gleichungen darstellen:

$$dS = -D q\, dc/dx \cdot dt \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t. \tag{2}$$

dS bedeutet die Stoffmenge, die in der Zeit dt durch den Querschnitt q des Diffusionszylinders wandert, wenn an der Stelle x das Konzentrationsgefälle dc/dx besteht, und D den obenerwähnten Diffusionskoeffizienten.

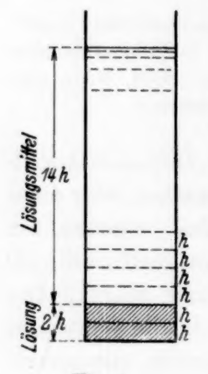


Fig. 1.

Für den Fall, daß zwei unendlich hohe Säulen von Lösung und Lösungsmittel übereinander stehen, so daß erstere zu Beginn des Versuches die konstante Konzentration c hat, läßt die Konzentration u' in einem Querschnitt, der um x von der ursprünglichen Trennungsebene der beiden Flüssigkeiten absteht, sich durch die aus (2) abgeleitete bekannte Formel

$$u' = \frac{c}{\sqrt{\pi}} \int_{x/2\sqrt{Dt}}^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta \tag{3}$$

darstellen.

Aus (3) hat Stefan die folgende Formel (4) für die Verteilung der Konzentration u in einem Gefäße, in welchem zu Beginn unter einer unendlich hohen Lösungsmittelsäule, vom Boden bis zur Höhe $2h$ reichend, eine Lösung von der Konzentration c geschichtet ist, abgeleitet.

$$u = \frac{c}{\sqrt{\pi}} \int_{x/2\sqrt{Dt}}^{(4h+x)/2\sqrt{Dt}} e^{-\eta^2} d\eta. \tag{4}$$

Durch Einsetzen von nh an Stelle von x (vgl. Fig. 1), Reihenentwicklung und Integration, erhält man aus der Gleichung (4)

$$u = \frac{c}{\sqrt{\pi}} \left[\eta - \frac{\eta^3}{3 \cdot 1!} + \frac{\eta^5}{5 \cdot 2!} - \cdots\cdots - \frac{(-1)^p \eta^{2p-1}}{(2p-1)(p-1)!} \right]_{nh/2\sqrt{Dt}}^{h(4+n)/2\sqrt{Dt}} . \tag{5}$$

Handelt es sich nun um ein Gemisch, das aus m verschiedenen Substanzen mit den Diffusionskoeffizienten $D_1, D_2, D_3 \ldots, D_m$ besteht, und liegt keine Wechselwirkung zwischen den Substanzen vor, so erhält man aus der Gleichung (5) für die Diffusion des Gemisches folgende Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} U_{\text{Gem.}} &= u_1 + u_2 + u_3 + \cdots \\ &= \sum_1^m \frac{c}{m\sqrt{\pi}} \left[\eta - \frac{\eta^3}{3 \cdot 1!} + \frac{\eta^5}{5 \cdot 2!} - \cdots \right]_{nh/2\sqrt{D_i t}}^{h(n+4)/2\sqrt{D_i t}} \\ &= \frac{c}{\pi} \left[\frac{\{(n+4) - n\}}{1} \frac{\sum_1^m \frac{h}{2\sqrt{D_i t}}}{m} - \frac{\{(n+4)^3 - n^3\}}{3 \cdot 1!} \frac{\sum_1^m \left(\frac{h}{2\sqrt{D_i t}}\right)^3}{m} \right. \\ &\quad \left. - \frac{(-1)^p \{(n+4)^{2p-1} - n^{2p-1}\}}{(2p-1)(p-1)!} \frac{\sum_1^m \left(\frac{h}{2\sqrt{D_i t}}\right)^{2p-1}}{m} \cdots \right]. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Bei der Ableitung der Gleichung (6) wurde der Einfachheit halber vorausgesetzt, daß die Konzentration aller Bestandteile dieselbe und gleich c/m ist. Die Gesamtkonzentration beträgt daher c. Diese Voraussetzung bietet für den praktischen Zweck keinen Nachteil, weil man annehmen kann, daß in der Gleichung (6) als verschieden bezeichnete Bestandteile denselben D-Wert besitzen können, wie z. B. $D_1 = D_2$, $D_3 = D_4 = D_5 = D_6, \ldots$

Wir werden nun andererseits eine Diffusionsformel für einen einheitlichen Stoff, dessen Diffusionskoeffizient durch die folgende Gleichung gegeben wird, ableiten:

$$D = \frac{m^2}{\left(\sum_1^m 1/\sqrt{D_i} \right)^2} \tag{7}$$

oder

$$h/2\sqrt{Dt} = \left\{ \sum_1^m (h/2\sqrt{D_i t}) \right\} \Big/ m. \tag{8}$$

Durch Einsetzen dieser Beziehung in die Gleichung (5) ist die folgende Beziehung zu erhalten:

$$U_{\text{einh.}} = \frac{c}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{\{(n+4)-n\}}{1} \cdot \frac{\sum\limits_1^m \frac{h}{2\sqrt{D_i t}}}{m} - \frac{\{(n+4)^3-n^3\}}{3\cdot 1!} \left(\frac{\sum\limits_1^m \frac{h}{2\sqrt{D_i t}}}{m} \right)^3 - \frac{(-1)^p \{(n+4)^{2p-1} - n^{2p-1}\}}{(2p-1)(p-1)!} \left(\frac{\sum\limits_1^m \frac{h}{2\sqrt{D_i t}}}{m} \right)^{2p-1} \cdots\cdots \right]. \tag{9}$$

Vergleicht man die Gleichung (6) mit (9), so ist leicht ersichtlich, daß sich die beiden Gleichungen nur darin unterscheiden, daß

$$\left(\frac{\sum\limits_1^m \frac{h}{2\sqrt{D_i t}}}{m} \right)^{2p-1} = A$$

der Gleichung (9) in der Gleichung (5) durch

$$\frac{\sum\limits_1^m \left(\frac{h}{2\sqrt{D_i t}} \right)^{2p-1}}{m} = B$$

ersetzt ist.

Obwohl auf die Einzelheiten der zahlenmäßigen Angabe der Differenz zwischen A und B hier verzichtet wird, ist diese Differenz gewöhnlich nicht sehr groß, besonders wenn D der einzelnen Bestandteile voneinander nicht sehr stark verschieden sind. Es läßt sich daher in der ersten Näherung annehmen, daß $U_{\text{Gem.}} = U_{\text{einh.}}$ ist.

Aus dieser Überlegung folgt schließlich: Der Diffusionskoeffizient D eines Gemisches, das aus m Bestandteilen mit den Konzentrationen $c_1, c_2, c_3 \ldots c_m$ % und den Diffusionskoeffizienten $D_1, D_2, D_3 \ldots D_m$ besteht, läßt sich in der ersten Näherung durch die folgende Gleichung ausdrücken

$$D = \frac{100^2}{\left(\sum\limits_{i=1}^{i=m} c_i/\sqrt{D_i} \right)^2}, \tag{10}$$

wobei

$$c_1 + c_2 + c_3 + \ldots + c_m = 100$$

ist.

Zeichnet man eine U-n-Kurve, d. h. Stoffverteilung in den verschiedenen Schichten für verschiedene $h/2\sqrt{Dt}$-Werte ein, die zwischen 0·10 und 0·60 liegen, so erhält man gewöhnlich solche Kurven, wie beispielsweise in Fig. 2 und 3 angegeben worden sind. Es bedeutet hier n Nummer der Schichten im Sinne von STEFAN. Die ausgezogene Linie bedeutet Diffusion von einheitlichem Stoff, während die gestrichelte sich auf ein Gemisch bezieht, das, im Sinne von Glei-

chung (10), denselben Diffusionskoeffizienten besitzt wie der einheitliche Stoff.

Die Kurve *ABC* in Fig. 2 stellt den Diffusionsverlauf im Sinne von STEFAN dar, während die Kurve *ABD* den nach KAWALKI darstellt. Hier wird die Diffusion nach der Erreichung der achten Schicht reflektiert und es findet Superposition statt.

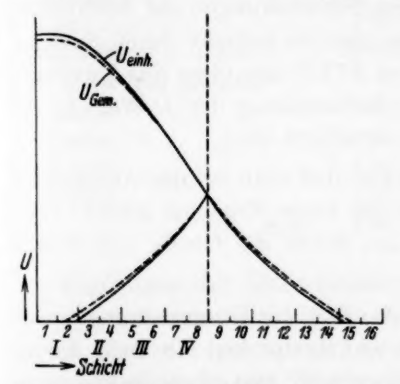


Fig. 2. Vergleich der Diffusion von einheitlichen und uneinheitlichen Stoffen. Günstige Diffusionsstufe.

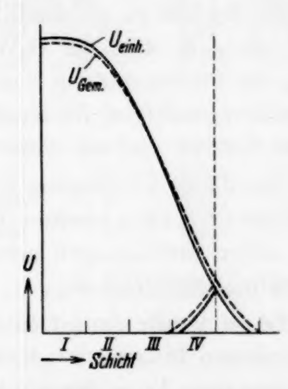


Fig. 3. Vergleich der Diffusion von einheitlichen und uneinheitlichen Stoffen. Ungünstige Diffusionsstufe.

Es wird gewöhnlich ungefähr bei $n=5$ Überschneidung der $U_{\text{einh.}}$- und $U_{\text{Gem.}}$-Kurve gefunden. Bei den niedrigeren n-Werten läuft die $U_{\text{Gem.}}$-Kurve tiefer und bei den höheren höher als die andere. Der Absolutwert der Differenz zwischen $U_{\text{einh.}}$ und $U_{\text{Gem.}}$ ist bei $n=1, 2, \ldots$ und bei $n=13, 14, \ldots$ größenordnungsmäßig derselbe, aber die prozentuale Abweichung von $U_{\text{Gem.}}$ von $U_{\text{einh.}}$ ist bei höheren Schichten, d. h. größeren n-Werten, bedeutend stärker, und es ist nicht selten, daß hier $U_{\text{Gem.}}$ etwa fünf- oder zehnmal so groß ist wie $U_{\text{einh.}}$. Um einen vernünftigen D-Wert des Gemisches zu finden, ist in solchen Fällen die STEFANsche Tabelle nicht mehr zu verwenden. Weil andererseits nach der Berechnungsweise von KAWALKI die Diffusion bei der achten Schicht reflektiert wird und Superposition der Stoffverteilung stattfindet, macht die ziemlich große Abweichung bei höheren n-Werten prozentual nicht sehr viel aus. Es lassen sich daher mittels der STEFAN-KAWALKIschen Tabelle vernünftigere Werte erhalten.

Arbeitet man dagegen unter ungünstigen Bedingungen, wie z. B. in Fig. 3 angegeben worden ist, dann ist die Stoffverteilung $U_{\text{Gem.}}$ von

der vierten Schicht viel größer als $U_{\text{einh.}}$, so daß für die vierte Schicht zu große D-Werte gefunden werden. In der dritten Schicht fallen die beiden Kurven fast zusammen und es werden hier bekanntlich gute D-Werte erhalten. Obwohl die Abweichung von der zweiten Schicht nicht größer als die von der ersten ist, ist der mit Hilfe der STEFAN-KAWALKIschen Tabellen zu berechnende D-Wert der zweiten Schicht zu empfindlich gegen Schwankungen der Stoffverteilung. So z. B. wird der D-Wert der zweiten Schicht durch Schwankung der Stoffverteilung von 31·0 zu 32·2% um etwa das Zweifache vergrößert, während durch dieselbe Schwankung der D-Wert in der ersten Schicht nur um etwa 10% verändert wird.

Aus dieser Überlegung geht hervor, daß man bei der Anwendung der STEFAN-KAWALKIschen Tabelle das beste Ergebnis erhält, wenn man unter Bedingungen arbeitet, bei denen die Größe von $h^2/4\,Dt$ ungefähr gleich 0·16 ist.

Es ist ferner darauf hinzuweisen, daß die Untersuchungen von HERZOG und POLOTZKY[1]) KRÜGER[2]) und SAMEC und KNOPP[3]), die die obengenannte Anomalie der Diffusion zeigen, fast ausnahmslos unter solchen ungünstigen Bedingungen durchgeführt worden sind, bei denen $h^2/4\,Dt$ viel zu groß ist und etwa 0·4 bis 0·6 beträgt. Man muß entweder noch kürzere Diffusionsschichten benutzen oder noch längere Zeit diffundieren lassen.

Experimentelles.

Um die Gültigkeit der Gleichung (10) experimentell festzustellen, wurden Diffusionsversuche an künstlichen Gemischen von Stoffen mit verschiedenen D-Werten unternommen.

Folgende Substanzen wurden für die Untersuchung herangezogen: Glucosepentacetat, Cellobioseoktacetat, Hydrochinon, Cellulosedextrinacetat und sekundäre Acetylcellulose (Fraktion IV)[4]). Es wurden hier das Cellulosedextrinacetat und die Acetylcellulose vorläufig als mehr oder weniger einheitlich betrachtet. Als Lösungsmittel wurde stets Methylacetat verwendet.

Ergebnisse der zunächst durchgeführten Diffusionsversuche der einzelnen Bestandteile sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

---

[1]) HERZOG und POLOTZKY, loc. cit. [2]) KRÜGER, loc. cit. [3]) SAMEC und KNOPP, loc. cit. [4]) Vgl. dazu: TANIGUCHI, M. und SAKURADA, I., J. Soc. chem. Ind. Japan (B) **39** (1936) 316.

Tabelle 1.

Substanz	Glucose-pent-acetat	Cellobiose-oktacetat	Hydro-chinon	Cellulose-dextrin-acetat	Acetyl-cellulose
Konzentration der Lösung in %	6	2·5	6	8·5	6
Temperatur ° C	23	20	23	23	23
h in cm	1·50	1·78	1·50	1·40	1·20
Diffusionsdauer in Tagen	39·6/24	51/24	39·6/24	4·875	27·6
D cm²/Tag gefunden					
I. Schicht	1·09	0·93	1·38	0·390	0·0636
II. Schicht	1·09	(0·81)	(1·80)	0·386	0·0746
III. Schicht	1·04	0·91	1·39	0·364	0·0607
IV. Schicht	1·16	0·98	1·48	0·421	0·0686
Mittel	1·09	0·94	1·41	0·390	0·0669

Ergebnisse der Diffusionsversuche an vier verschiedenen künstlichen Gemischen sind in Tabelle 2 angegeben. Es geht hieraus hervor, daß die gefundenen Werte sehr gut mit den nach Gleichung (10) berechneten Werten übereinstimmen.

Tabelle 2.

Nummer des Versuchs		1	2	3	4
Zusammensetzung des Gemisches in Prozent der einzelnen Bestandteile	Glucosepentacetat	81·1	32·5	52·3	73·1
	Cellobioseoktacetat	0	13·7	0	0
	Hydrochinon	0	19·1	31·8	0
	Cellulosedextrinacetat	0	34·7	15·9	26·9
	Acetylcellulose	18·9	0	0	0
D cm²/Tag gefunden					
I. Schicht		0·55	0·683	0·965	0·76
II. Schicht		(1·41)	(0·85)	(1·17)	(1·02)
III. Schicht		0·53	0·654	0·935	0·79
IV. Schicht		(0·70)	0·740	1·01	0·81
	Mittel	0·54	0·695	0·969	0·787
D cm²/Tag berechnet		0·51	0·725	0·955	0·782

Um zu zeigen, daß man unter den obengenannten Vorsichtsmaßregeln bei den Diffusionsversuchen mit natürlichen hochpolymeren Verbindungen auch gute Resultate erhält, die keine Abweichung vom FICKschen Gesetz zeigen, soll hier je ein Versuch von unfraktionierter Acetyl- und Nitrocellulose angeführt werden.

Tabelle 3. Diffusionsversuch an einer 7%igen Methylacetatlösung von unfraktionierter sekundärer Acetylcellulose.

Diffusionszeit 21·7 Tage. Temp. 21·5° C. $h = 1{\cdot}40$ cm.

Schicht	Substanzgehalt		D cm²/Tag
	g	%	
I	0·1400	52·1	0·075
II	0·0821	32·4	0·075
III	0·0306	11·4	0·070
IV	0·0110	4·1	0·083
			Mittel 0·076

Tabelle 4. Diffusionsversuch an einer 2·83%igen Methylacetatlösung von unfraktionierter Nitrocellulose.

Diffusionszeit 8·77 Tage. Temp. 20° C. $h = 0{\cdot}50$ cm.

Schicht	Substanzgehalt		D cm²/Tag
	g	%	
I	0·0294	40·7	0·0457
II	0·0220	30·4	(0·0506)
III	0·0128	17·7	0·0421
IV	0·0081	11·2	0·0489
			Mittel 0·0456

Wir haben schon zahlreiche Diffusionsversuche an Acetyl- und Nitrocelluloselösung durchgeführt und den Einfluß der Konzentration der Lösung, der Fraktionierung, des Lösungsmittels, die Beziehung zwischen Diffusionskoeffizienten und spezifischer Viscosität der Lösung usw. näher untersucht. Es wird hierüber demnächst a. a. O. berichtet.

Herrn Prof. Dr. G. KITA danken wir vielmals für sein liebenswürdiges Interesse an dieser Arbeit.

Bücherschau.

Hückel, W., Lehrbuch der Chemie. 2. Teil: Organische Chemie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937. 602 S. 38 Abb. im Text. Geh. 16.— RM., geb. 18.— RM.

Das neue Buch will dem Anfänger auf der Hochschule die Einarbeitung in die organische Chemie erleichtern bzw. ermöglichen. Besonders wendet es sich an den künftigen Mediziner. Dementsprechend ist an Tatsachenmaterial gespart, wo es möglich schien, dagegen auf das Verständnis der Zusammenhänge, der Bedeutung einzelner Stoffklassen und besonders der Formeln in der organischen Chemie Wert gelegt. Eine Reihe von Abbildungen erleichtert das Verständnis für die grundlegenden Versuche, wobei in erster Linie an die Versuche der großen Vorlesung über organische Chemie angeknüpft ist. Die Trennung zwischen aliphatischer und aromatischer Chemie ist nicht mehr so scharf, man möchte sagen so gezwungen, durchgeführt wie in den meisten anderen Einführungslehrbüchern. Ein eigenes Kapitel über Heterocyclen ist nicht mehr gebracht. Die wichtigen Dinge darüber findet man bei den betreffenden Naturstoffen.

Die Lektüre des Buchs gewinnt sehr an Lebendigkeit durch die überall eingestreuten kurzen Hinweise auf Technisches, Sprachliches und Geschichtliches. Es ist ausgesprochen ein Lehrbuch zum Lesen, das vielen einen sicheren Weg in den Irrgarten der organischen Chemie bieten wird. Im Interesse eines wirklichen Verständnisses der organischen Chemie, ihrer gegenwärtigen und ihrer zukünftigen Aufgaben, möchte man dem Buch einen recht großen Leserkreis wünschen.

B. Helferich.

Durrer, R., Erzeugung von Eisen und Stahl. (Technische Fortschrittsberichte. Herausgegeben von Prof. Dr. B. Rassow, Bd. XXXIX.) Dresden: Theodor Steinkopff 1936. X, 159 S. 78 Abb. im Text. 8°.

Im Schrifttum fehlte bisher eine knappe Darstellung der Grundlagen und der Fortschritte auf dem Gebiete der Roheisen- und Stahlerzeugung. In diesem Büchlein ist es dem Verfasser gelungen, auf nur 159 Seiten (8°) einen Umriß des Eisenhüttenwesens zu geben, der die Techniker und Forscher, die nicht in diesem Sonderfach arbeiten, und auch den studierenden Chemiker mit dem Fragenkreis bekannt macht.

Die Anordnung und Bearbeitung des umfangreichen Stoffes ist mustergültig zu nennen. Eine kurze Einführung bringt die für das Verständnis wichtigen Begriffsbestimmungen für das technische Eisen, sodann allgemein wirtschaftliche Gesichtspunkte und eine geschichtliche Übersicht. Dann werden die Ausgangsstoffe (Eisenerze, Schrott, Kohle, Zuschläge) gekennzeichnet. Der Abschnitt „Die Gewinnung des Roheisens" wird durch eine kurze Behandlung der metallurgischen Grundlagen eingeleitet, dem die eingehende Betrachtung der Vorgänge im Blashochofen wie im Elektrohochofen folgt.

Den breitesten Raum nimmt naturgemäß die Gewinnung des Stahles ein. Die ältesten Verfahren der direkten Gewinnung von Stahl aus den Erzen (Rennfeuer) werden mit den neuesten Verfahren, von denen nur das Krupp-Rennverfahren

genannt sei, mit großer Sorgfalt behandelt. In dem Abschnitt über die indirekte Gewinnung von Stahl über das Roheisen werden zuerst die Verfahren und die Metallurgie der Schweißstahlerzeugung besprochen. Das breit angelegte Kapitel über die Flußstahlerzeugung gibt in seinem ersten Teil eine gute Einführung in die Metallurgie dieser Verfahren, in der nicht nur die grundsätzlichen Fragen, sondern auch die Ergebnisse der neueren Forschungsarbeiten zur physikalischen Chemie der Stahlerzeugungsverfahren berücksichtigt werden. Die schlichte Art der Darstellung gerade dieses Teiles ist geeignet, das Interesse für erfolgversprechende weitere Untersuchungen auf diesem Gebiete zu wecken. Die Anwendung dieser Ergebnisse bei der Betrachtung der technischen Verfahren (Tiegelstahlverfahren, Windfrischverfahren, Herdfrischverfahren und Elektroverfahren) fördert das Verständnis für die Arbeitsweisen und die wichtigsten Vorgänge sehr.

Dem Büchlein ist eine weite Verbreitung zu wünschen; es wird dem Chemiker nicht nur Wissen vermitteln, sondern auch wertvolle Anregungen geben. Auch der Hüttenmann wird das Buch begrüßen. *Willy Oelsen.*

Hougen, O. A. and Watson, K. M., Industrial chemical calculations, 2. Aufl. New York: John Wiley u. sons; London: Chapman u. Hall 1936. 487 S. 97 Fig. im Text. 22 s. 6 d. net.

Der Titel des Buches ist vielleicht etwas zu allgemein gefaßt, denn es handelt sich hier eigentlich allein um eine Anwendung der Thermodynamik auf chemisch-technische Probleme. Eine Reihe anderer Fragen dagegen, wie z. B. die des Wärmeüberganges, die der chemischen Reaktionskinetik usw., also Fragen, die für die Technik ebenfalls wichtig sind, werden überhaupt nicht behandelt und sind teilweise sogar im Gegensatz zur 1. Auflage jetzt bewußt weggelassen worden, um dem Werke ein einheitlicheres Gepräge zu geben. Es muß ferner hervorgehoben werden, daß allein auf die „reine" Thermodynamik zurückgegriffen wird, die die bekannten zwei Hauptsätze umschließt. Irgendwelche statistische Berechnungen von chemischen Konstanten, von Zustandsgleichungen usw. werden nicht gebracht. Obwohl darin der moderne Physiko-Chemiker vielleicht einen Mangel erblicken wird, so dürfte das Buch doch für den Leserkreis, dem es von den Autoren offenbar zugedacht ist, d. h. für den gewöhnlichen Chemiker, sowie insbesondere für den angehenden, technisch arbeitenden Chemiker von Nutzen sein. Das gilt vor allem wegen der ungeheuer elementaren Darstellung und der öfteren Wiederholung selbst einfacher Rechenbeispiele. Der geschulte Physiko-Chemiker wird natürlich vieles einfach überschlagen, weil es ihm zu breit erscheint. Der gewöhnliche Chemiker aber wird vielleicht gerade davon manchen Gewinn haben. Er wird sich bei einem sorgfältigen Studium des Buches sicher eine gewisse Fertigkeit in der Lösung technisch-thermodynamischer Aufgaben aneignen können, selbst wenn er ursprünglich nur eine mangelhafte physikalisch-chemische Ausbildung genossen haben sollte. In der Bezeichnungsweise und Rechenmethode schließt sich das Buch eng an LEWIS und RANDALL an.

In dem Buche sind als Maßeinheiten die in den englisch sprechenden Ländern üblichen gewählt, also nicht nur das metrische Maßsystem. Der deutsche Leser wird dies, wenn er die zahlreichen Rechenbeispiele und Übungsaufgaben lösen will, vielleicht zunächst als übermäßigen Ballast empfinden. Doch sollte man darüber nicht vergessen, daß es für die meisten Leser nur nützlich sein kann, wenn sie

einmal gezwungen werden, die in verschiedenen Maßsystemen ausgedrückten Größen ineinander umzurechnen. Denn man muß dies können, wenn man chemisch-technische Arbeiten von Amerikanern oder Engländern lesen will. Wenn natürlich auch die allgemeine Annahme des metrischen Maßsystems sicher das Idealste wäre, so sind wir eben doch von diesem Zustande heute und wohl auch noch in den nächsten Jahren weit entfernt. Der deutsche Leser sollte es daher nur begrüßen, daß er in dem vorliegenden Buche noch weit mehr wie in der ersten Auflage die Umrechnungsformeln der verschiedenen Maßsysteme ineinander zusammengestellt findet, zum Teil sogar graphisch und unter textlichen Erläuterungen. Wohl weiß man vielleicht als Deutscher noch die Definition der Fahrenheit-Skala. Aber was ist die Rankine-Temperaturskala, mit der sich übrigens genau so wie mit der absoluten Temperaturskala rechnen läßt? Was ist eine A.P.I.-Einheit usw.?

Inhaltlich sind vielleicht folgende Einzelheiten besonders hervorzuheben: In Kapitel I werden allgemeine Betrachtungen zur Umrechnung der verschiedensten zusammengesetzten Größen (wie Viscosität, Wärmeleitfähigkeit usw.) aus einem Maßsystem in ein anderes gebracht. In Kapitel IV werden zur Darstellung der Dampfdruckkurve zwei neuere, in Deutschland nicht übliche, graphische Darstellungsmethoden wiedergegeben: Die Cox chart und die Dühring-lines-Methode. Der Einfluß eines äußeren Druckes auf den Partialdruck einer Flüssigkeit sowie der Einfluß der Oberflächenspannung auf den Dampfdruck an gekrümmten Oberflächen werden kurz erwähnt, aber nicht weiter theoretisch ausgeführt. Zur Ermittlung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft nach der Methode des kombinierten trockenen und feuchten Thermometers sind Diagramme vorhanden, die sich allerdings auf ^{0}F beziehen. In Kapitel VI sind für den Standard-Zustand (18^0 C und 1 Atm.) die Bildungs- und Verbrennungswärmen einer Reihe chemischer Verbindungen zusammengestellt. Auch auf die Lösungswärme sowie die Adsorptions- und Benetzungswärme wird kurz eingegangen. In Kapitel VII werden hauptsächlich die Heizwerte der verschiedensten Brennstoffe (Kohlen, Öle und Gase) behandelt, und diese noch außerdem nach den verschiedensten Richtungen hin charakterisiert. Das Kapitel wird vielleicht für den angehenden Techniker nicht uninteressant sein. Dasselbe gilt für die Kapitel VIII und IX, in welchen vollständige Massen- und Wärmebilanzen einerseits von Verbrennungsprozessen, andererseits von typisch chemischen Prozessen wiedergegeben werden. Es werden als Beispiele eine H_2SO_4-Gewinnungsanlage nach dem Bleikammerverfahren sowie eine Hochofenanlage durchgerechnet. In Kapitel X, das sich mit der bilanzmäßigen Beherrschung von Kristallisations-, Adsorptions- und Verteilungsprozessen befaßt, ist nicht wesentlich Neues enthalten. Erwähnenswert ist hier die Zusammenstellung der verschiedenen in der Technik benutzten Dichteskalen nach Baumé, A.P.I. und Twaddell. In diesem Kapitel sind gegenüber der ersten Auflage die Destillationsgleichgewichte weggelassen. Das Kapitel XI befaßt sich mit der Kompressibilität von Gasen. Es wird dabei ausgiebig von der van der Waalsschen Zustandsgleichung in ihrer reduzierten Form Gebrauch gemacht. Die Beattie-Bridgmansche Gleichung wird nur kurz gebracht. Bei der Anwendung der van der Waalsschen Gleichung auf Gasgemische machen allerdings die Verfasser jetzt in der zweiten Auflage des Buches dieselbe fehlerhafte Vernachlässigung wie in der ersten: Sie lassen die gemischten van der Waalsschen Konstanten a_{jk}, welche die Kraftwirkungen zwischen den verschiedenartigen Molekülen j und k berücksichtigen,

außer acht (vgl. dazu auch illustration 10 von S. 401). Die Behandlung der Frage des kritischen Punktes bei binären Gasgemischen (retrograde Kondensation) ist in dem Buche neu aufgenommen. Leider ist die Bearbeitung dieses Themas etwas kurz geraten, so daß derjenige, der sich damit zum erstenmal beschäftigt, wohl nur einen mäßigen Gewinn haben wird. Die Kapitel XII und XIII bringen die Definitionen der Entropie, der freien Energie und der Flüchtigkeit (Fugazität). In Kapitel XIV wird schließlich auf dieser thermodynamischen Grundlage das chemische Gleichgewicht behandelt (also im Gegensatz zur ersten Auflage, wo das Massenwirkungsgesetz allein reaktionskinetisch plausibel gemacht wurde). Es wird darauf hingewiesen, daß bei Gasreaktionen, die unter hohem Druck verlaufen, auch die Aktivitätskoeffizienten der Gase berücksichtigt werden müssen. Die Verfasser benutzen allerdings für die einzelnen Gaskomponenten solcher Mischungen nur die Aktivitätskoeffizienten der reinen Gase, was natürlich nicht exakt ist. Es wäre vielleicht gut, wenn in einer Neuauflage des Buches an dieser Stelle etwas auf die Arbeiten von L. J. Gillespie[1]) eingegangen würde.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Buch für den Leserkreis, für welchen es bestimmt zu sein scheint, sicher seinen Zweck erfüllt, d. h. man kann lernen, wie in praktischen Fällen der chemischen Technik (insbesondere bei der Aufstellung von Bilanzen) die Thermodynamik anzuwenden ist. Daß der chemical engineer natürlich auch noch andere Zweige der physikalischen Chemie bzw. der Physik beherrschen muß, steht außer Zweifel, doch muß das hier geeignete Lehrbuch wohl erst noch geschrieben werden. *G. Damköhler.*

Fischer, J., Einführung in die klassische Elektrodynamik. Berlin 1936. 199 S. 13.80 RM.

Das Ziel des vorliegenden Buches ist insbesondere, den Lernenden mit der Feldvorstellung in der Elektrodynamik vertraut zu machen. Er soll sich nicht nur die allgemeinen Gleichungen aneignen, sondern auch ihre Bedeutung im Fall einfacher Experimente richtig erkennen. Die beiden Hauptabschnitte lauten: Elektrische und magnetische Felder ohne wechselseitigen Zusammenhang sowie in wechselseitiger Verkettung. Der erste beginnt mit der Definition von $\mathfrak{E}$ als Kraft auf die Einheitsladung, der letzte schließt mit der Ausstrahlung des schwingenden Dipols. Der ganze Aufbau der Feldtheorie wird klar und eindringlich an den Leser herangebracht und durch zahlreiche Beispiele erläutert. Die Beschränkung auf klassisch-phänomenologische Elektrodynamik gestattet dem Verfasser eine einheitliche deduktive Entwicklung aus wenigen Grundtatsachen; für den angehenden Elektrotechniker ist eine derartig konsequente Beschränkung nicht ganz ungefährlich. Es wäre für ihn wichtig, auch im Zusammenhang mit einer solchen Einführung einiges von den Elektronen und der atomistischen Auffassung der Stoffeigenschaften zu erfahren.

In der Einheitenfrage schließt sich das Buch der Forderung nach einer maßunabhängigen Auffassung von Gleichungen an, wie sie neuerdings besonders nachdrücklich seitens der Elektrotechnik (Wallot) vertreten wird. „Die in Gleichungen zum Ausdruck kommenden Naturgesetze sind unabhängig von der in der Willkür

[1]) Gillespie, L. J., J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 305; **48** (1926) 28. Physic. Rev. **34** (1929) 1614.

des Darstellenden liegenden Einheitenbestimmung.“ Natürlich ist gegen diesen Satz nichts einzuwenden. Und doch birgt die daraus entspringende Darstellung für den Studierenden die Gefahr, daß er die Gleichungen als ein allgemeines Schema ansieht und weniger als eine zahlenmäßige Verknüpfung von wirklich ausführbaren Messungen. Es dürfte sich empfehlen, dieser Gefahr durch häufige Einfügung von einfachen, konkreten Zahlenbeispielen zu begegnen. *R. Becker.*

Güntherschulze, A. und Betz, H., Elektrolytkondensatoren, ihre Entwicklung, wissenschaftliche Grundlage, Herstellung, Messung und Verwendung. Berlin: M. Krayn 1937. 178 S. 126 Abb. im Text. Geh. 14.— RM., Lwd. 16.— RM.

Der Schwerpunkt der Darstellung ist auf die wissenschaftlichen Grundlagen des Gebietes gelegt, da die technische Herstellung der Elektrolytkondensatoren, insbesondere infolge der Geheimhaltung der wichtigsten Verfahren, nur auf Grund der allgemein zugänglichen Patentschriften und Firmenprospekte beschrieben werden konnte und so ein klares Bild der modernen Fertigung nicht zu erreichen war. Für das Verständnis der Grundlagen ist es nun sehr verdienstvoll von den Verfassern, daß sie sich der Mühe unterzogen haben, die außerordentlich zahlreichen Arbeiten über die elektrolytische Formierung von Ventilmetallen und über das Verhalten solcher Elektroden zusammenfassend darzustellen. Vor allem ist über die seinerzeit von GÜNTHERSCHULZE aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten beim Erreichen bestimmter Spannungen bei der Formierung, der Funken- und Maximalspannung und über die damit verknüpften Erscheinungen sowie über Schichtdicke, Kapazität, Stromausbeute und ähnliches, reiches Material, das zum größten Teil aus der Schule der Verfasser stammt, angeführt. Allerdings wird der an der Herstellung der Elektrolytkondensatoren interessierte Techniker Untersuchungen über die insbesondere technisch wichtigen wasserfreien Elektrolyte auf der Basis der mehrwertigen Alkohole vermissen.

Die angeführten elektrischen Daten über Kapazität, Verlustwinkel und Reststrom lassen erkennen, daß die Entwicklung im Laufe der letzten Jahre bedeutende Verbesserungen gebracht hat und die heute erreichten Werte eine sichere und erfolgreiche technische Anwendung der Elektrolytkondensatoren versprechen. Im Patentverzeichnis vermissen wir einige prinzipielle Schutzrechte, wie z. B. das U.S.P. Nr. 1672714 von FANSTEEL, das wohl als erstes eindeutig wasserfreie Elektrolyte beschreibt und das DRP. 241055, das die Aufrauhung von Anoden zum Zwecke der Kapazitätserhöhung erstmalig vorschlägt. Zusammenfassend muß auch gesagt werden, daß trotz des umfangreichen Materials der Wunsch nach einer einheitlichen Deutung der verschiedenartigen Phänomene nach wie vor offen bleibt. Unseres Erachtens müßte hierzu eine Berücksichtigung der komplizierten Struktur des Dielektrikums unter Heranziehung der neuen Anschauungen auf dem Halbleitergebiet einerseits und eine Ausdehnung der Versuche auf andere Lösungsmittel als Wasser andererseits erfolgen. *Herrmann.*

Haas, A., Elementare Physik. 1. Aufl. Wien: Julius Springer 1937. 204 S. 85 Abb. im Text. Geh. 4.80 RM.

Der Verfasser schreibt in der Einleitung, das vorliegende Büchlein beanspruche nicht als Lehrbuch der Physik zu gelten, sondern solle lediglich solchen Studierenden, die eine Anfängervorlesung über Physik gehört haben und für die Wiederholung

des Stoffs eine knappere und mehr zusammenfassende Darstellung wünschen, eine solche bieten. Damit ist in der Tat die Art des Buches gut gekennzeichnet.

Das Tatsachenmaterial der elementaren Physik ist in kurzer, gedrängter, aber übersichtlicher Form zusammengestellt. Die Methoden der höheren Mathematik finden keine Anwendung. Allgemeinere Betrachtungen und überhaupt alles Problematische ist weggelassen. Kennzeichnend dafür ist vielleicht, daß bereits in der 7. Zeile des Textes die Grundgleichungen des freien Falles gebracht werden.

Für den Fachphysiker ist das Buch zu elementar, dagegen für jeden anderen Naturwissenschaftler durchaus empfehlenswert. Druck und Ausstattung sind sehr gut. *M. Czerny.*

Neuere Fortschritte in den exakten Wissenschaften. Fünf Wiener Vorträge. Dritter Zyklus. Späth: Vitamine und ihre Bedeutung. Thirring: Die physikalischen Entdeckungen der letzten Jahre. Mark: Extreme Versuchsbedingungen als Quelle des Fortschritts. Heisenberg: Prinzipielle Fragen der modernen Physik. Menger: Einige neuere Fortschritte in der exakten Behandlung sozialwissenschaftlicher Probleme. Leipzig und Wien: Franz Deuticke 1936.

Die Vorträge zeigen eine souveräne Beherrschung der einzelnen Gebiete durch die Vortragenden, wie sie nur großen Könnern zu eigen ist. Wir sehen die Entwicklung wissenschaftlicher Ideen, im Experiment und in der Theorie, von den Anfängen der Wissenschaft bis in die neueste Zeit hinein. Der oft in der Wissenschaft hervortretende krasse Unterschied zwischen Materie und Idee ist hier weitgehend überwunden, und dieses Büchlein läßt uns ahnen, daß in nicht allzuferner Zeit die oft falsch verstandene Krise in der Wissenschaft weitgehend überwunden sein wird. Dies Werk ist besonders der studentischen Jugend zu empfehlen, damit sie nicht in den gegenwärtig so häufigen Fehler verfällt, Teile der Wissenschaft abzulehnen, bevor eine gründliche Erarbeitung vorausging. Wo mit Ernst geforscht wurde, soll man mit Gründlichkeit prüfen.

Dieses Streben nach sittlicher Höhe in der Wissenschaft zu fördern, dazu wird dieses Büchlein in hohem Maße dienen können. *K. Wickert.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. I. Vj. 37. 1200

Eine neue Methode der quantitativen Emissionsspektralanalyse. I.

Über relative Linienverbreiterung.

Von

Fritz Eisenlohr und **Kurt Alexy.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 4. 37.)

Entsprechend dem steigenden Gehalt eines Elements in einer Grundsubstanz, tritt eine Verbreiterung seiner Spektrallinien auf, die sich zu einer quantitativen Bestimmungsmethode ausbauen läßt. In der vorliegenden Abhandlung werden die Grundzüge dieser Möglichkeit behandelt.

Die Anregungsenergie eines Atoms oder Ions $h\nu$, die zur Aussendung von Licht bestimmter Wellenlänge führt, kann ihrem Betrag nach untergeordnete Änderungen durch die Anregungszustände desselben Atoms (Ions) oder anderer Atome (Ionen) $h\nu'$ als Erscheinung der Resonanz erfahren, die sich in Form einer stark abschattierten Frequenzverstimmung äußern wird[1]). Zum gleichen Effekt müssen „Stöße zweiter Art" führen, bei denen das eine Atom nicht den ganzen Betrag seines Anregungsgehaltes auf ein zweites Atom überträgt, sondern einen untergeordneten Minderbetrag δ als Wärmeenergie weiterführt[2]). Letzten Endes werden beide Erscheinungen als Folge der

[1]) Eine experimentelle Untersuchung über Linienverbreiterung infolge gegenseitiger Einwirkung von $h\nu$-Beträgen verschiedener Frequenzen, die ein und demselben Atom angehören, gibt W. SCHÜTZ im Falle des Neon-Emissionsspektrums (Ann. Physik (5) **18** (1933) 705). Vgl. hierzu (wie entsprechend zu Anm. 2) auch die Arbeit von FÜCHTBAUER und SCHULZ, welche unter anderen die Linienverbreiterung beim Caesiumdampf unter dem Einfluß von Fremdgasen behandelt, und wo sich auch die Hinweise auf frühere Arbeiten finden (Z. Physik **97** (1935) 699). Vgl. ferner z. B.: RHEINBERG, Naturwiss. **25** (1937) 172.

[2]) Über Frequenzverschiebung und Linienverbreiterung durch „Stöße zweiter Art" veranlaßt, in Absorption gemessen bei Dämpfen, vgl.: W. SCHÜTZ, Z. Astrophysik **1** (1930) 300. Über Erscheinungen der Linienverbreiterung bei Glimmlichtentladungen von Dämpfen unter verschiedenen Drucken berichten auch: LAX, PIRANI und ROMPE, Naturwiss. **23** (1935) 393. Dort wird unter anderen auch auf die Linienverbreiterung hingewiesen, die bei einer unter Druck arbeitenden Quecksilberbogenlampe nachweisbar ist. In den allermeisten Fällen wird kaum zu ent-

Frequenzverstimmung zu einer Verbreiterung derjenigen Spektrallinie führen, welche dem ursprünglichen $h\nu$-Betrag entspricht. Liegt z. B. ein Metall M in einer Grundsubstanz eingebettet vor, und trifft für beide Anteile eine gegenseitige Beeinflussung bestimmter $h\nu$-Beträge zu, so sollte man erwarten, daß bei steigendem Metallgehalt die Breite der betrachteten Spektrallinie proportional zunimmt. Und ebenso muß die gleiche Erscheinung auftreten, wenn die Atome (Ionen) des Metalles untereinander zu den beschriebenen „Stößen zweiter Art" befähigt sind, oder wenn andere Atome diese Energieübertragung entsprechend vermitteln.

Es läßt sich eine Verteilung dieser Frequenzverstimmung in der Art voraussehen, daß bei kleinem Gehalt an M die weitgehendere Verstimmung (mit entsprechend stärkerer Linienverbreiterung) nur

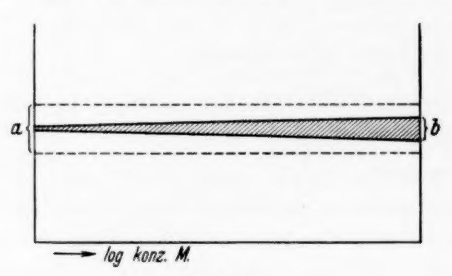


Fig. 1.

sehr schwach ausgeprägt erscheint, und somit den Schwellenwert für die Schwärzung der photographischen Platte nur dann erreichen wird, wenn entsprechend mehr und mehr Atome die betrachtete Differenz $h\nu - \delta$ aufweisen. Die Fig. 1 soll diese Vorstellung schematisch verdeutlichen.

In der gleichen Weise müssen diese Erscheinungen der Frequenzverstimmung sich in der stetigen Linienverbreiterung ersehen lassen, wenn die Belichtungszeit mehr und mehr anwächst.

Solche Erscheinungen der Linienverbreiterung, die in irgendwelcher Art wohl in einem jeden Spektrum zu finden sind, hatten wir

scheiden sein, welche der beiden genannten Möglichkeiten die Frequenzverstimmung veranlaßt.

Eine theoretische Behandlung der Linienverbreiterung auf quantenmechanischer Grundlage geben Kallmann und London (Z. physik. Chem. (B) 2 (1929) 207). Vgl. besonders den Anhang S. 241: Verbreiterung von Spektrallinien durch Wechselwirkung zwischen Atomen.

am System einer Phosphorsalzperle (Grundsubstanz) mit zunehmendem Metallgehalt beobachtet und verfolgt. Ausgangspunkt hierfür waren spektroskopische Ergebnisse gewesen, bei denen wir in einer halbquantitativen Methode den Metallgehalt einer Phosphorsalzperle verfolgten. Als wir anschließend dazu übergingen, diese Erscheinungen mit dem Spektrographen festzulegen, wurde die Linienverbreiterung in Abhängigkeit von der Konzentration des Metalles festgestellt, wie dies die Wiedergabe einer solchen Aufnahme für Thallium zeigt[1]).

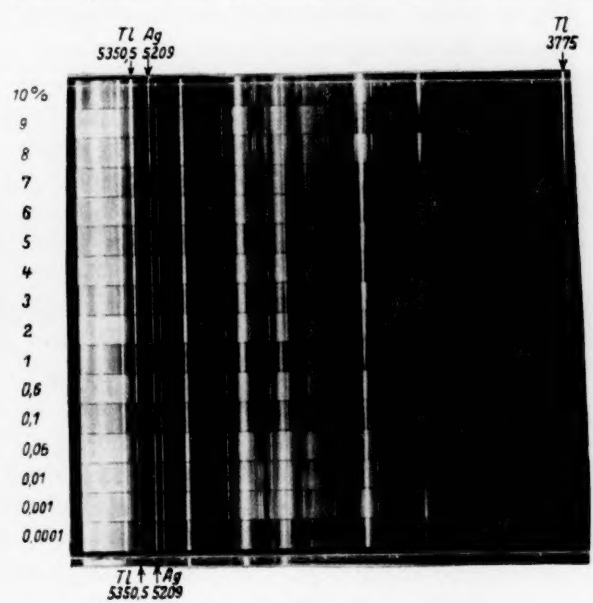


Fig. 2.

Bei derartigen Untersuchungen trägt in einfachster Anordnung ein Platindraht mit Schlinge die Phosphorsalzperle. Zwischen ihr und einem zweiten darüber stehenden Platindraht schlägt der Funke eines geeigneten Induktoriums über und bewirkt die Lichtemission der schmelzflüssigen Perle.

Die Frage war nun, ob sich diese Erscheinung der Linienverbreiterung zu einem quantitativen spektrographischen Verfahren

[1]) Bei allen Thalliumkonzentrationen ist ein gleichbleibender Zusatz von 3% Silber durchgeführt worden (vgl. S. 252). Alle unsere Konzentrationsangaben für die Grundsubstanz der Phosphorsalzperle beziehen sich auf das Verhältnis: Metall : $NaPO_3$.

würde ausgestalten lassen, das in gewissen Fällen mit Vorteil gegenüber anderen Methoden bestehen kann. Und dies unbeschadet der Tatsache, daß sich in unserer Funkenanordnung jeweils recht veränderliche Entladungsbedingungen abspielen, wie dies der Vergleich der Intensitäten in den einzelnen Aufnahmestreifen für die Fig. 2 zeigt. Für eine Ausgestaltung der Methode nach der quantitativen Seite hin war die Voraussetzung, daß einmal die verzeichnete Linienverbreiterung sich genau genug gegenüber dem Plattenuntergrund vermessen läßt, und zum zweiten, daß die Reproduktion des Befundes sich von den Entladungsbedingungen des Funkens und damit der Lichtemission, der photographischen Aufnahme und der Plattenentwicklung genügend unabhängig erweist. Was hier im Prinzip nachfolgend entwickelt wird, ist die Grundlage der neuen spektralanalytischen Methode geworden, die wir in einer folgenden Arbeit eingehend schildern werden.

Definition der Linienbreite.

Zur Ausmessung von Linienbreiten wie auch gelegentlich zur Intensitätsmessung der Schwärzung dient uns das Zeißsche Spektrallinien-Photometer, das im Abstand von 4 m vom Spiegalvanometer aufgestellt war. Benützt wurde beim Photometer eine dreißigfache Vergrößerung; die Spaltbreite vor der Selenzelle blieb für die Breitenmessungen auf $^{20}/_{100}$ mm eingestellt. Zu vermessen waren photographische Platten geeigneter Emulsion, für deren Belichtung und Entwicklung die Bedingungen so gewählt wurden, daß die Spektrallinien kräftig geschwärzt erschienen. Dem nicht ganz gleichmäßigen Untergrund der Aufnahmen entsprach bei dieser Arbeitsweise ein Galvanometerausschlag von etwa 200 bis 400 Skalenteilen, während dieser Ausschlag für die Stellen voller Schwärzung mit etwa 2 bis 4 Skalenteilen verzeichnet wurde. Wie sich unter diesen Bedingungen eine verbreiterte Spektrallinie vom Untergrund abhebt, stellt das Ergebnis der ausphotometrierten Thalliumlinie 5350·5 in Fig. 3 dar. Auch hierfür hatten wir das Spektralphotometer benützt, da uns keine registrierende Vermessungsapparatur zur Verfügung stand.

Wie ersichtlich, ist eine scharfe Abgrenzung der Linie vom Untergrund nicht direkt erfaßbar. Um eine einwandfreie Abgrenzung der Spektrallinie zu erhalten, muß irgendeine zweckdienliche Definition der Linienbreite getroffen werden. Hierzu sahen wir zwei Möglichkeiten, die sich in gewissem Sinne zu ergänzen vermögen:

1. Halbwertsbreite. Es wird die Schwärzung des Untergrundes nahe der Untersuchungslinie in Höhe des Galvanometerausschlags festgestellt (a_1). Dann wird die maximale Schwärzung innerhalb der Spektrallinie vermessen (a_2). Das Mittel $\frac{a_1 + a_2}{2}$ in Skalenausschlägen definiert dann die Begrenzung der Spektrallinie gegenüber dem Untergrund. Unser Photometer erlaubt, die nötigen Ablesungen auf $^1/_{1000}$ mm zu erfassen, vorausgesetzt, daß die Einstellschraube stets von der gleichen Seite her bewegt wird.

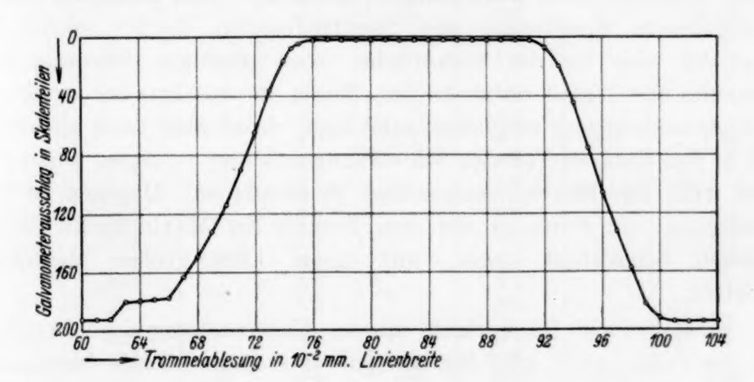


Fig. 3.

Insbesondere bei sehr geringen Konzentrationen des Untersuchungselementes, die wir beispielsweise beim Thallium bis zu 10^{-4}% herab reproduzieren konnten, zeigte sich diese erste Art der Definition für die Linienbreiten als sehr empfehlenswert. Sie ist für derartige Zwecke auch von anderer Seite schon mehrfach mit Erfolg benützt worden. Stellt sie doch eigentlich eine Kombination von Linienbreite mit Linienintensität (Schwärzung) dar und empfiehlt sich deshalb besonders in den Fällen, wo die Verbreiterung der Linie nicht stark hervortritt. Was beispielsweise in den Bereichen sehr geringer Konzentration der Fall ist.

2. Willkürlich definierte Begrenzung. Sehr viel einfacher und für die meisten Fälle ebenso scharf läßt sich die Abhebung der Spektrallinie vom Untergrund definieren, wenn man den zunächst willkürlich gewählten, aber unseren Arbeitsbedingungen entsprechenden Ausschlag von 20 Skalenteilen einsetzt. Wo dieser Ausschlag erreicht ist, bedeutet dies unserer Definition gemäß, daß sich hier die Spektral-

linie vom Untergrund (mit Ausschlägen über 20 Skalenteilen) abhebt. Auch hier ist — unter der gleichen Einschränkung — eine Genauigkeit von $1 \cdot 10^{-3}$ mm zu erreichen.

Betrachtet man in Fig. 3 das Ergebnis der Ausphotometrierung der Thalliumlinie 3550·5 näher, so sieht man, daß der Skalenausschlag 20 des Galvanometers etwa, aber nicht genau den Tatsachen Rechnung trägt. Der Skalenausschlag 20 entspricht einer Linienbreite von $19{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$ mm, wogegen die Breite der maximalen Schwärzung unter den gewählten Bedingungen zu $14 \cdot 10^{-2}$ mm gefunden wurde (maßgebende Spaltbreite des Spektrographen $5 \cdot 10^{-2}$ mm). Es empfiehlt sich für die willkürliche, aber günstigst definierte Begrenzung der Linien einen solchen Punkt zu wählen, der wohl der Maximalschwärzung möglichst nahe liegt, dabei aber noch einwandfrei in den linearen Teil des Schwärzungsanstiegs zu liegen kommt[1]). Dies trifft für den Skalenausschlag 20 gerade zu. Dagegen ist die Festlegung von Punkten, die dem Bereich der Maximalschwärzung wirklich benachbart liegen, mit einem allzu großen Meßfehler behaftet.

Es stellte sich im Verlaufe unserer Untersuchungen heraus, daß für die relativen, also für die auf eine andere Linie bezogenen Breitenmessungen — wie diese anschließend zu schildern sind — die einfachere Darstellungsmethode der Breiten genügt (Methode 2); dementsprechend ist sie allein unseren späteren Messungen zugrunde gelegt worden.

Linienbreite und Belichtungszeit.

Wenn die in den Aufnahmen erscheinende Linienbreite wirklich eine Abhängigkeit zeigt, wie sie eingangs dieser Darlegungen angenommen wurde, muß zur Nachprüfung dieser Frage eine Aufnahmereihe mit wachsenden Belichtungszeiten und unter sonst gleichbleibenden Bedingungen die Möglichkeit zur Nachprüfung des Verhaltens bieten. Indessen handelt es sich hierbei um die Bestimmung von Absolutwerten für die Linienbreiten, für die man bei längeren

---

[1]) Der Anstieg der Schwärzung zu beiden Seiten der verbreiterten Spektrallinie verläuft angenähert linear; er ist ebenso wie die Ausdehnung der vollständig geschwärzten Zone weitgehend durch die Empfindlichkeit der verwendeten Plattensorte wie durch die Bedingungen der Entwicklung beeinflußbar. Stärker verbreiterte Linien weisen einen entsprechend verflachten Anstieg zur Maximalschwärzung auf.

Tabelle 1. Linienbreiten (10^{-2} mm) und Schwärzung (*kursiv*) in Galvanometerausschlägen.

Exp. Zeit Sek.	*Hg* 4120·9		*Hg* 4078		*Hg* 4047		$Q = \frac{Hg\ 4047}{Hg\ 4078}$
1			*160*		4·7		
			160		4·7		
			150	*151*	4·8	4·8	—
			145		4·7		
			140		4·9		
5			4·1		7·8		
			4·0		7·6		
			4·1	4·1	7·7	7·7	(1·88)
			4·0		7·7		
			4·1		7·8		
10			5·1		9·0		
			5·1		8·9		
			5·0	5·1	8·7	8·9	1·75
			5·0		8·8		
			5·1		8·9		
15	*292*		5·6		9·4		
	270		5·7		9·6		
	284	*281*	5·5	5·6	9·4	9·5	1·70
	280		5·5		9·5		
	280		5·6		9·5		
20	*252*		6·0		9·9		
	245		6·1		10·0		
	215	*240*	6·3	6·1	10·3	10·0	1·64
	235		6·1		10·0		
	252		6·0		9·9		
25	*220*		6·4		10·4		
	225		6·4		10·4		
	197	*205*	6·4	6·4	10·4	10·4	1·62
	195		6·4		10·5		
	195		6·5		10·5		
50	*110*		7·3		11·9		
	110		7·3		11·8		
	95	*104*	7·3	7·3	11·9	11·9	1·63
	100		7·3		11·9		
	105		7·4		12·0		
75	*75*		7·7		12·9		
	65		7·7		12·8		
	63	*66*	7·9	7·8	13·0	13·0	1·63
	65		7·8		13·1		
	60		7·9		13·2		
100	*50*		8·0		13·8		
	48		8·1		13·7		
	45	*45*	8·1	8·1	14·2	14·0	1·73
	45		8·1		14·2		
	36		8·2		14·3		

Quecksilberbogenlampe „Höhensonne". Spaltbreite $^5/_{100}$ mm. Beleuchtung des Spaltes mit zwei Linsen unter Zwischenabbildung. Perutz-Silbereosinplatte. Entwicklung: 5 Minuten hart mit Metol-Hydrochinon.

Versuchsreihen vom Spektrallinien-Photometer im besten Falle eine gerade noch ausreichende Genauigkeit wird erwarten können.

Als Lichtquelle diente uns eine Quarz-Quecksilberbogenlampe (Höhensonne). Zur Vermessung benützt wurden die drei Linien des violetten Gebietes *Hg* 4120·9, *Hg* 4078 und *Hg* 4047, von denen die erstgenannte bedeutend lichtschwächer ist als die Linie *Hg* 4078, und diese Linie wieder in bezug auf die Lichtintensität durch die Linie *Hg* 4047 stark übertroffen wird. Unter den gewählten Bedingungen wurden die Belichtungszeiten zwischen 1 und 200 Sekunden variiert, von welchen Aufnahmen unsere Darstellungen (Fig. 4 bis 6) nur den bis 100 Sekunden reichenden Anteil berücksichtigen. In der Tabelle 1 sind die Einzelwerte für die Linienbreiten der Linien *Hg* 4078 und *Hg* 4047 (je Einzelaufnahme) zusammen mit ihren Mittelwerten aufgeführt, wogegen die kursiv gedruckten Zahlen (nebst Mittelwerten) unter Mitberücksichtigung der Linie *Hg* 4120·9 die Ergebnisse der Schwärzungsmessungen in Form der Galvanometerausschläge für solche Bereiche wiedergeben, in denen laut unserer Definition eine Linienbreite in Folge von allzu geringer Schwärzung nicht festzustellen ist. In den aufgeführten Linienbreiten ist eine recht befriedigende Konstanz erreicht. Der beigefügte Quotient dieser Größen $Q = \frac{Hg\,4047}{Hg\,4078}$ zeigt, daß die Bedingungen der Linienverbreiterung für die beiden Quecksilberlinien im dargestellten Bereich ziemlich die gleichen sind, da in diesem Wert keine irgendwie beachtlichen Schwankungen auftreten[1]).

[1]) Wie die Tabelle und die folgenden Kurvenbilder für die beiden Quecksilberlinien zeigen, ist die Linienbreite ziemlich exakt darstellbar in demjenigen Bereich, der zwischen der wahren Linienbreite — diese Größe bedingt durch die gewählte Spaltbreite und das Übersetzungsverhältnis zwischen Kollimator und Kameraobjektiv — und deren dreifachen Wert liegt. Denn hier nimmt die Verbreiterung ziemlich proportional zum Logarithmus der Belichtungszeit zu. Der dabei überbrückte Intensitätsunterschied beträgt etwa 1 : 100. Dagegen nimmt die Verbreiterung oberhalb des dreifachen Werts der wahren Linienbreite außerordentlich stark zu; der Anstieg zur Maximalschwärzung verläuft bei den gewählten Linien in einer sehr flachen Kurvenbahn, deren Bestimmung durch die unscharf gewordenen Ränder der Linien in diesem Bereich erschwert wird. Die Quotienten $Q = \frac{Hg\,4047}{Hg\,4078}$ steigen deshalb für unser Beispiel oberhalb einer Belichtungszeit von 100 Sekunden sehr stark an, wie dies in der folgenden Aufnahmereihe zutage tritt, in der je fünf Aufnahmen gemittelt wurden. Es ist aber für das Beispiel an Stelle der größeren Belichtungszeit die erhöhte Emissionsintensität durch Benutzung einer erweiterten Blende bei der Zwischenabbildung erzielt worden. Sonst sind die gleichen Auf-

Daß tatsächlich die Linienbreite stetig und proportional der Belichtungszeit zunimmt, zeigen die beiden folgenden Abbildungen, welche die Linienbreite in Abhängigkeit von der Belichtungszeit (Fig. 4) bzw. von deren Logarithmus (Fig. 5) für die Linien *Hg* 4047 (I) und *Hg* 4078 (II) aufführen. Bemerkenswert ist für die logarithmische Kurve die Ausdehnung des linearen Anteils, der sich beispielsweise für die Kurve I streng von 1″ bis 25″, angenähert bis 100″ und darüber erstreckt.

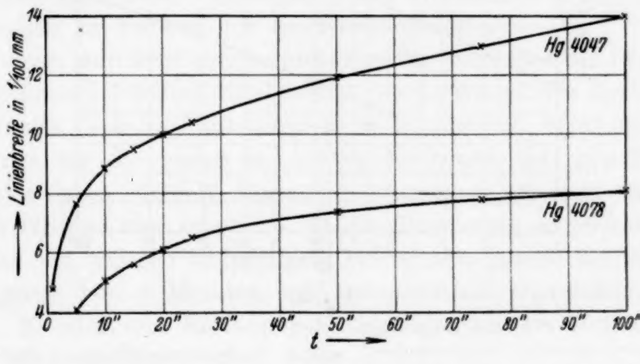


Fig. 4.

nahmebedingungen wie für die in Fig. 4 bis 6 dargestellten Ergebnisse eingehalten worden.

Linienbreite.

sec	*Hg* 4078	*Hg* 4047	*Q*-Wert
1	4·9	8·3	1·70
5	7·3	12·0	1·64
10	8·2	14·2	1·73
15	8·8	16·5	1·88
25	9·9	23·2	2·29
30	10·2	26·0	2·55

Untergeordnete Belichtungsänderungen, etwa bedingt durch die Inkonstanz der verwendeten Lichtquelle, werden also dann auf den Quotienten eines Linienpaares keinen wesentlichen Einfluß auszuüben vermögen, wenn deren Breiten innerhalb des einfachen und dreifachen Werts der durch die Aufnahmebedingungen gegebenen Linienbreite liegen. Eine Änderung der Spaltbreite am Spektrographen oder der Entwicklungsbedingungen beeinflussen aber auch in diesem Bereich — wie uns unsere Aufnahmen zeigten — den Quotienten *Q*, wenn auch nur unwesentlich. Die unvermeidlichen Schwankungen des Photometers bleiben jedoch auf den Quotienten eines solchen Linienpaares ohne Einfluß.

Demgegenüber zeigt die Fig. 6, daß für die logarithmische Schwärzungskurve der Linie *Hg* 4120·9[1]) — es handelt sich um die-

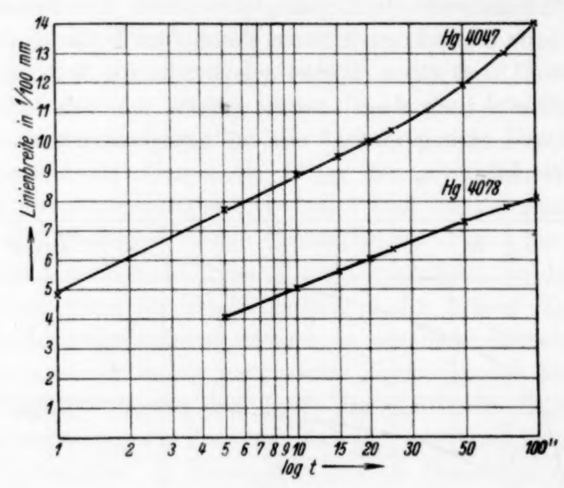


Fig. 5.

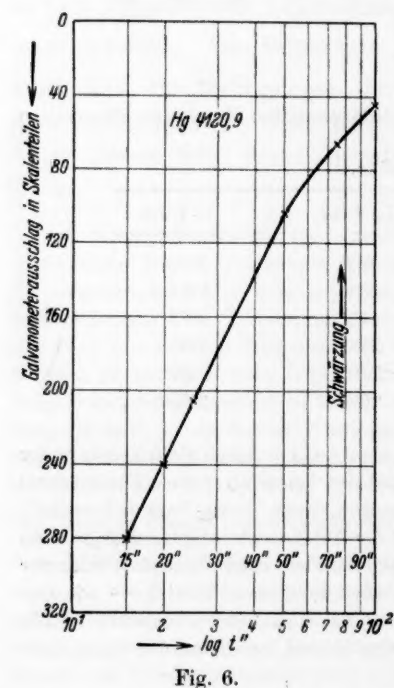


Fig. 6.

selbe Aufnahmereihe — der geradlinige Teil der Kurve nur von 15″ bis 50″ reicht, also ein bedeutend geringeres Intervall umfaßt. Das bedeutet, daß die Benützung der Linienbreite als Unterlage für die Konzentrationsbestimmung sich über viel weitere Bereiche wird ausdehnen lassen als die Vermessung von Linienintensitäten (Schwärzung), so wie uns dies unsere Versuche gezeigt hatten.

Der Verlauf der logarithmischen Abhängigkeit der Linienbreite

---

[1]) Es ist die *Hg*-Linie 4120·9 für diese Messungen gewählt worden, weil diese sehr viel weniger intensive Spektrallinie die Ausmessung der Schwärzung auf der gleichen Platte erlaubt, welche im Hinblick auf die Breitenmessungen an den beiden anderen Quecksilberlinien belichtet wurde.

von der Belichtungsdauer legt es nahe, auf eine Proportionalität dieser Erscheinung mit der Schwärzung zu schließen in der Art, daß man diesem Zusammenhang Ausdruck in einer Formulierung nach Art der SCHWARZSCHILDschen Formel für die Schwärzung gibt[1]).

Bezug der Linienbreite des Untersuchungselements auf die Linienbreite einer Fremdsubstanz. Relative Linienbreite.

Einigermaßen unabhängig wird man bei den Breitenmessungen von Spektrallinien in Anbetracht der wechselnden Entladungsbedingungen im Funken nur dann arbeiten können:

1. wenn man über eine verhältnismäßig lange Zeit hin exponiert, um eine Summation über die einzelnen, stets wechselnden Entladungszustände der Perle im Funkenbereich zu bekommen. Wird doch auch neuerdings für die bisher bekannten Methoden der quantitativen Spektralanalyse, die mit Intensitätsmessungen arbeiten, aus dem gleichen Grunde eine erheblich längere Belichtung empfohlen. Wir wendeten bei unseren endgültigen Aufnahmen gewöhnlich eine Belichtungszeit von 2 Minuten mit entsprechend angepaßten Spaltbreiten, Blenden und Entladungsbedingungen unseres Induktoriums nach FEUSSNER an;

2. wenn man die festgestellte Linienbreite des Untersuchungselementes auf die Breite einer passend gewählten Spektrallinie der Grundsubstanz oder einer Zusatzsubstanz — diese in stets gleichbleibender Menge — bezieht, wobei die ungestörte spektrale Nachbarschaft dieses Linienpaares Bedingung ist. Für dieses Paar ist weiter zu fordern, daß sich Änderungen der Entladungsbedingungen, die von Aufnahme zu Aufnahme erscheinen, möglichst gleichmäßig

---

[1]) Nachdem uns unsere Meßreihen zu dem Schlusse geführt hatten, daß ein ganz entsprechender Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Belichtungszeit und der Linienbreite besteht, wie einen solchen die SCHWARZSCHILDsche Formel für die Funktion der Belichtungszeit und die Schwärzung ausspricht, wurden wir darauf aufmerksam gemacht, daß die Astronomen mit dieser Erfahrung seit 5 Jahrzehnten arbeiten. Ja, daß sogar die Grundlagen einer Methode, die aus der verstärkten Ausdehnung des Sternbilds auf der Schicht der photographischen Platte auf die Lichtmenge und damit auf die Größe des Sterns zu schließen erlaubt, auf die viel älteren Beobachtungen und Sätze von BOND aus den Jahren 1857/1858 zurückgehen, wenn diese auch in der Folgezeit wieder für 30 Jahre in Vergessenheit gerieten. Jedenfalls wurden bereits 1889 von CHARLIER wie von SCHEINER für den Zusammenhang von Bildvergrößerung und Belichtungszeit Exponentialformeln gebraucht, die weitgehend dem Ansatz von SCHWARZSCHILD entsprechen (vgl. z. B. Handbuch der Astrophysik, Bd. V, 1. Hälfte, S. 296).

auf beide Partner auswirken. So haben wir beispielsweise für die Bestimmung der Thalliumkonzentrationen zwischen 10^{-4} und 10% *Tl* stets den gleichbleibenden Gehalt von 3% Silber zur Phosphorsalzperle gegeben, um die veränderliche Linienbreite *Tl* 5350·5 auf die innerhalb der Versuchsbedingungen konstant bleibende Breite der Linie *Ag* 5209 zu beziehen[1]). Oder wir fanden für andere Metalle die geeignete Bezugslinie in einer ultravioletten Natriumlinie der Grundsubstanz, oder wieder in anderen Fällen empfahl sich zu diesem Vergleich eine Platinlinie (Platindrähte!) des benachbarten Spektralbereiches.

Zur Darstellung unserer Ergebnisse benützen wir den Quotienten der beiden Linienbreiten, z. B. $Q = \frac{Tl\,5350{\cdot}5}{Ag\,5209}$, dargestellt in Abhängigkeit von der Konzentration des Untersuchungsmetalles in der Substanz der Phosphorsalzperle. Dieser Quotient ist bereits in den vorangehenden Betrachtungen diskutiert worden. Der Bezug der Linienbreite des Untersuchungselementes auf die eines anderen Stoffes soll als „relative Linienverbreiterung" bezeichnet werden.

In der Regel kommen wir mit sechs unter möglichst gleichbleibenden Bedingungen belichteten Einzelaufnahmen aus, die mit dem Photometer ausgewertet werden. Die aus den etwas umfangreicheren Aufnahmereihen gemittelten Quotienten der Linienbreiten erlauben uns, Eichkurven im Bereich einiger Zehnerpotenzen darzustellen, die als Unterlagen für quantitative Zwecke dienen, und die jeweils zum gefundenen Quotienten *Q* die zugehörige Konzentration des Elementes entnehmen lassen. Selbstverständlich können die einzelnen Aufnahmen in Anbetracht der inkonstanten Entladungsverhältnisse im Funken (vgl. z. B. den verschieden starken Schwärzungsgrad der einzelnen Streifen in Fig. 1) nicht völlig übereinstimmende *Q*-Werte liefern. An dem Beispiel des Bariums (im Bereich von 0·2 bis 8%) gegenüber einer stets gleichbleibenden Menge von Strontium (0·2%) soll gezeigt werden, inwieweit die Einzelwerte für die Größe *Q* gegenüber dem Mittelwert streuen. Benützt wurde hier die Bariumlinie 4554 gegenüber der Strontiumlinie 4607. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle 2 wie in der Fig. 7 zusammengefaßt, welch letztere die Abhängigkeit der *Q*-Werte vom Logarithmus des Prozentgehaltes darstellt.

---

[1]) In anderen Fällen wird man die Menge des Bezugselements je nach den Bedingungen etwa von Zehnerpotenz zu Zehnerpotenz des Untersuchungsmetalls anpassen.

Tabelle 2. **Ablesungen der Linienbreiten für die Phosphorsalzperle mit veränderlichem Bariumgehalt** (0·2 bis 8%) **und konstantem Strontiumgehalt** (0·2%). Die Größe Q stellt die relative Linienbreite $\frac{Ba\ 4554}{Sr\ 4607}$ dar. Angaben in 10^{-2} mm.

Ba-Gehalt %	Linienbreiten *Sr* 4607	Linienbreiten *Ba* 4554	$Q = \frac{Ba}{Sr}$	Mittel für Q	*Ba*-Gehalt %	Linienbreiten *Sr* 4607	Linienbreiten *Ba* 4554	$Q = \frac{Ba}{Sr}$	Mittel für Q
0·2	8·4	9·7	1·15		2·0	10·5	17·8	1·70	
	8·1	10·0	1·24			9·6	17·2	(1·79)	
	8·1	9·5	1·17	1·19		10·1	17·0	1·68	1·72
	6·7	8·5	(1·27)	± 0·047		9·3	16·4	1·76	± 0·039
	7·9	9·4	1·19			9·8	17·0	1·74	
	8·2	9·9	1·21			10·2	17·5	1·73	
0·4	7·6	9·9	1·30		3·0	8·1	15·0	1·85	
	8·3	11·2	1·35			9·0	17·7	(1·97)	
	8·0	10·7	1·34	1·33		8·6	16·2	1·88	1·87
	8·0	10·8	1·35	± 0·031		8·4	16·1	1·92	± 0·051
	8·2	10·7	1·31			8·4	15·4	1·83	
	8·1	11·0	1·36			8·9	16·4	1·84	
0·6	7·4	11·0	1·49		4·0	8·2	17·0	2·07	
	8·2	11·2	(1·37)			9·4	18·8	2·00	
	7·6	11·1	1·46	1·45		9·0	17·9	1·99	2·04
	8·5	12·5	1·47	± 0·042		8·4	17·6	2·10	± 0·051
	8·1	11·7	1·44			8·1	16·2	2·00	
	7·7	11·0	1·43			8·6	18·0	2·09	
0·8	8·4	12·4	1·48		5·0	7·4	16·0	2·16	
	7·6	11·4	1·50			8·9	19·3	2·17	
	6·6	9·9	1·50	1·49		10·0	22·6	2·26	2·18
	8·0	11·9	1·49	± 0·021		8·4	19·1	2·18	± 0·077
	8·5	12·6	1·48			8·2	19·0	(2·32)	
	7·3	10·8	1·48			9·7	20·8	2·15	
1·0	8·7	13·3	1·53		6·0	8·9	21·1	2·37	
	9·5	14·4	1·52			9·5	21·3	(2·24)	
	7·7	12·2	(1·58)	1·51		9·3	22·0	2·37	2·35
	8·5	12·5	1·47	± 0·040		10·2	23·8	2·34	± 0·060
	7·6	11·6	1·53			8·8	20·7	2·36	
	8·3	12·5	1·51			9·1	20·8	2·29	

Ein Blick auf die Zahlen der Tabelle 2 zeigt, daß, wenn auch die Streuung der Einzelwerte für den Quotienten Q keine sehr beträchtliche ist, diese Differenzen doch vom jeweiligen Mittel der Q-Größen infolge dessen geringen Ansteigens mit dem Konzentrationsintervall eine leider nicht unbeträchtliche Unsicherheit bedingen. Mit der gegebenen Inkonstanz der Entladungsbedingungen in der Funkenstrecke muß diese Unsicherheit mit einem bestimmten Betrag in Kauf genommen werden; eine erhöhte Anzahl von Einzelaufnahmen, deren Werte gemittelt werden, vermag diese Unsicherheit

etwas einzuschränken. Trotzdem zeigt der Verlauf unserer Eichkurven, für die wir in Fig. 7 ein Beispiel im Quotienten $Q = \frac{Ba\ 4554}{Sr\ 4607}$ geben, daß die Mittelwerte für diese Größe sich dem stetigen Kurvenverlauf bestens einpassen, und zumal im günstigst liegenden Teilstück der Kurve ($c = 0{\cdot}1$ bis 3% *Ba*) eine gute Anwendungsmöglichkeit für die Zwecke der quantitativen Emissions-Spektralanalyse bieten.

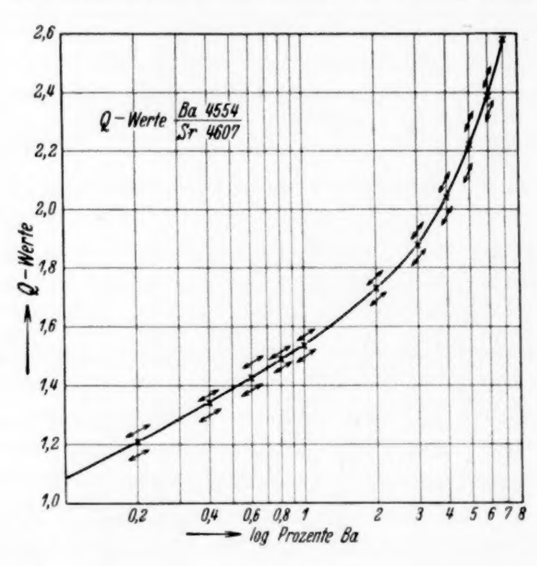


Fig. 7.

Alle weiteren Einzelheiten aus dem Bereich unserer bisherigen Arbeit, soweit sie sich mit der Methode der Phosphorsalzperle in der Funkenstrecke beschäftigt, wird der zweite Teil dieser Veröffentlichung bringen. Ebenso wird erst späterhin auf die Benützung von Metallelektroden für die Methode der relativen Linienverbreiterung eingegangen werden. Gleichzeitig wird der Vergleich zu führen sein, inwieweit sich unsere Methoden, welche die Linienverbreiterung benützen, in bestimmten Fällen neben der Methode der Intensitätsbestimmung (Schwärzung) durchzusetzen vermögen. Daß unsere Arbeitsart jedenfalls in einem sehr viel größeren Konzentrationsbereich anwendbar ist, wurde bereits hervorgehoben.

Zum Abschluß dieses ersten Teiles sei noch darauf hingewiesen, daß unserer hier geschilderten Methode der quantitativen Spektral-

analyse bei Benützung der Phosphorsalzperle ohne weiteres gewisse Vorteile zuzusprechen sind:

1. Das Untersuchungsmaterial kann in seiner vorliegenden Form benützt werden, da in der Perle jederzeit die Konzentration herzustellen ist, die sich spektralanalytisch am günstigsten nach der Methode verfolgen läßt. Hochprozentige Legierungen bieten beispielsweise hier keinerlei Schwierigkeiten, wie dies mitunter für die Intensitätsmessungen gilt. Denn dort ist das Maximum der Schwärzung verhältnismäßig bald erreicht.

2. In den allermeisten Fällen schließt die Schmelze des Phosphorsalzes ohne weiteres das Untersuchungsmaterial auf, sei dies Metall oder Oxyd oder mineralisches Vorkommen. Im Falle der Silicate wird das Material mit Flußsäure abgeraucht, und es wird der Rückstand in der Perle zur Lösung gebracht.

3. Die große Gefahr der „Verschlackung" der Metallelektroden, die eine Verfälschung der tatsächlichen Konzentration entstehen lassen kann, und die in der letzten Zeit mehrfach diskutiert wurde[1]), scheidet für die Benützung der Phosphorsalzperle im Funken von vornherein aus.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sagen wir für die Überlassung eines Zeißschen Spektrographen unseren besten Dank! Und ebenso sprechen wir dem Königsberger Universitätsbund unseren besten Dank für die Leihgabe einer Ablese- und Beleuchtungsvorrichtung aus, die wir zum Spektrallinienphotometer gebrauchten!

---

[1]) Vgl. z. B.: Scheibe und Schöntag, Arch. Eisenhüttenwes. **1934/1935, 533,** wo eine Reihe von Literaturstellen angeführt sind.

Über eine Methode zur Registrierung selbst kurzdauernder Struktur- und Oberflächenänderungen mittels des Emaniervermögens.

Thermische Zersetzung des Thoroxalats.

Von

Hans-Joachim Born.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 4. 37.)

Es wird eine Verbesserung der bei Untersuchungen mit der Emaniermethode gebräuchlichen Meßanordnung beschrieben. Bisher wurde der Ionisationsstrom, den die Emanation bewirkt, an der Dauer der Auf- oder Entladung eines Elektroskops gemessen. Bei der neuen Anordnung gibt ein Elektrometer einen Ausschlag, der dauernd proportional dem gerade fließenden Ionisationsstrom ist. Dadurch wird es möglich, auch sehr rasche Änderungen des Ionisationsstroms, d. h. also der Emanationsabgabe, sogleich zu bemerken und genau zu verfolgen. Am Beispiel der Thoroxalatzersetzung wird die Brauchbarkeit der Anordnung gezeigt.

Bei Untersuchungen mit der HAHNschen Emaniermethode insbesondere an Zersetzungsreaktionen stellte sich heraus, daß die bisherige Meßtechnik unter Umständen nicht ausreicht, schnelle Änderungen der Emanationsabgabe mit genügender Genauigkeit zu verfolgen. Die übliche Anordnung ist oft beschrieben[1]); es sei daher nur kurz folgendes wiederholt: Über die zu untersuchende Substanz wird dauernd ein konstanter Gasstrom (indifferentes Gas) geleitet, der die jeweils heraustretende Emanation mitnimmt und nach möglichst kurzem Weg durch eine kleine Ionisationskammer führt, die mit einem Elektroskop verbunden ist. An der Dauer der Auf- oder Entladung des Elektroskops wird die Stärke des Ionisationsstromes und damit die Emanationsmenge gemessen. Zur Festlegung eines Meßpunktes sind nun meist mehrere Minuten nötig. Das Elektroskop muß aufgeladen werden, und die Entladung über einen bestimmten Potentialbereich soll wegen der Meßgenauigkeit nicht schneller als etwa in 20 Sekunden erfolgen; das bedeutet aber, daß sie meist einige Minuten dauern wird. Alle Änderungen, die während der Messung vor sich gehen, kommen also im einzelnen nicht zur Geltung. Man

[1]) HAHN, O. und SENFTNER, V., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 191.

erhält im günstigsten Falle Meßpunkte, die mittlere Werte angeben, und Meßkurven, in denen schnelle Änderungen nur verwischt zum Ausdruck kommen, womöglich aber auch ganz unbemerkt bleiben. Auf eine Anregung von Herrn Dr. O. ERBACHER hin und mit freundlicher Unterstützung von Herrn Dr. K. PHILIPP wurde daher eine neue Anordnung aufgebaut, die diesen Mangel beseitigt[1]). Sie wird im folgenden beschrieben, und es wird anschließend am Beispiel der Thoroxalatzersetzung ihre Brauchbarkeit gezeigt.

Das Prinzip der neuen Anordnung, das dem Physiker durchaus geläufig ist[2]), zeigt Fig. 1. Bei einer der Auflademethode entsprechenden Schaltung wird der Elektrometerfaden nun nicht periodisch geerdet, um an der Dauer der Aufladung den Ionisationsstrom zu messen, sondern ist ständig über einen Widerstand mit der Erde verbunden. An diesem Widerstand bildet sich eine Potentialdifferenz aus, die dem Ionisationsstrom proportional ist und vom Elektrometer angezeigt wird. Da es sich im vorliegenden Fall um Ströme von 10^{-13} bis 10^{-11} A handelt, muß der Widerstand entsprechend groß, und zwar von der Größenordnung 10^{11} Ohm sein, damit man meßbare Spannungen von 0·01 bis 1 Volt erhält. Einer Änderung des Ionisationsstromes folgt allerdings die zugehörige Spannungsänderung nicht sofort, sondern in Zeiten T, deren Größenordnung durch das Produkt Ableitwiderstand $W \times$ Kapazität C gegeben ist. Die neue Anordnung hatte eine Kapazität von etwa 20 cm $= 20 \cdot 1{\cdot}11 \cdot 10^{-12}$ Farad, also bei dem gewählten Ableitungswiderstand von 10^{11} Ohm eine Einstelldauer von nur etwa 2 Sekunden.

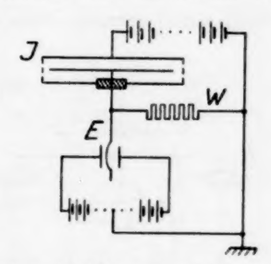


Fig. 1. Skizze zum Prinzip der neuen Anordnung. I = Ionisationskammer, E = Elektrometer, W = Ableitwiderstand.

Unter diesen Bedingungen folgt also der Elektrometerausschlag den Änderungen des Ionisationsstromes fast augenblicklich, so daß auch sehr rasche Änderungen sehr genau verfolgt werden können. Photographische Registrierung der Fadenbewegung und damit volle Ausnutzung der neuen Anordnung bietet besonders bei linearer Empfindlichkeitskurve des Elektrometers keine Schwierigkeiten mehr.

[1]) Ich freue mich, Herrn Dr. ERBACHER und Herrn Dr. PHILIPP auch an dieser Stelle für ihre kameradschaftliche Unterstützung herzlich danken zu können.
[2]) BRONSON, H. L., Philos. Mag. 11 (1906) 143.

Die Einzelheiten des kleinen Apparates seien noch kurz beschrieben. Das verwendete Elektrometer war ein Einfadenelektrometer. Seine Empfindlichkeit ließ sich einigermaßen konstant halten auch bei Inbetriebnahme des ganz in der Nähe befindlichen elektrischen Rohrofens, wenn die Schneidenhilfsspannungen gleich gehalten wurden. Als Ableitwiderstand diente ein Bronson-Widerstand[1]); als strahlende Substanz wurde ein geeignet dosiertes Radium D-Präparat verwendet. Solche Widerstände sind genügend temperaturkonstant und lassen sich in gewissen Grenzen mit einer zwischengeschalteten Irisblende bequem regulieren.

Eine besondere Vorrichtung erforderte noch die Kompensation des Nulleffekts[2]), auf die deswegen nicht verzichtet werden konnte, weil sonst gerade von dem linearen Anfangsabschnitt der Empfindlichkeitskurve des Elektrometers ein großer Teil für die eigentlichen Messungen verloren gewesen wäre. Es wurde daher mit einem entsprechenden, äußerst kleinen Strom kompensiert: Als sehr geeignet und gut konstant erwies sich dafür der Sättigungsstrom eines schwachen radioaktiven Präparates, das in einer kleinen Ionisationskammer steckte, die genau wie der Bronson-Widerstand gebaut und ebenso mit einer Irisblende zum Einregulieren versehen war. Eine schematische Darstellung der ganzen Einrichtung gibt Fig. 2.

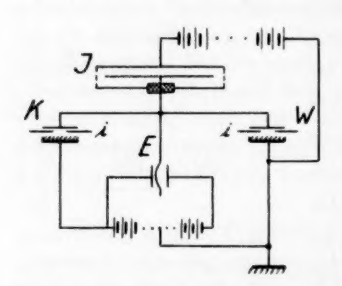


Fig. 2. Vollständiges Schema der neuen Meßanordnung. *I* = Ionisationskammer, *E* = Elektrometer, *W* = Ableitwiderstand, *K* = Kompensationsvorrichtung, *i* = Irisblende.

Die neue Meßmethode wurde zum erstenmal benutzt bei der Untersuchung der Thoroxalatzersetzung. Über das Verhalten des Thoroxalats beim Erhitzen ist schon vor einigen Jahren eine vorläufige Kurve im Anhang zu einer Untersuchung von Thoriumhydroxyd mitgeteilt worden[3]). Seit R. Mumbrauer[4]) am Beispiel der

---

[1]) Siehe Näheres in den Handbüchern der Physik. [2]) Das ist der Effekt, den das Elektrometer anzeigt, ehe überhaupt Emanation durch die Ionisationskammer strömt. Er kommt zustande z. B. infolge der natürlichen Ionisation der Luft oder auch durch unvermeidliche Fehler in der Isolierung des Fadensystems. [3]) Hahn, O. und Senftner, V., loc. cit. [4]) Mumbrauer, R., Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 64.

Hydratwasserabgabe und B. SAGORTSCHEW[1]) bei der Bariumoxalatzersetzung gezeigt haben, daß bei bestimmten Temperaturen starke und plötzliche Steigerungen der Emanationsabgabe auftreten, die nachweislich mit der Zersetzung zusammenhängen, war die bisher bekannte Kurve, die so ausgeprägte scharfe Maxima nicht zeigte, nicht recht verständlich. Es wurde daher noch einmal ein radiothorhaltiges Thoroxalat ausgefällt und die Veränderungen seines Emaniervermögens beim Erhitzen mit der neuen Anordnung verfolgt. Das Ergebnis zeigt die Fig. 3.

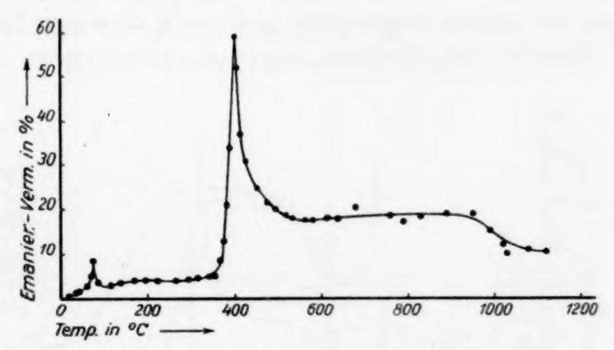


Fig. 3. Verhalten von Thoroxalat beim Erhitzen.

Die Kurve zeigt zunächst bei 80° bis 100° eine kleine Spitze, läuft ziemlich parallel der Abszisse bis etwa 350°, wo der scharfe Anstieg zu dem ausgeprägten Maximum bei 400° beginnt. Nach dem Abfall hält sich das Emaniervermögen dann über weitere 800° ohne größere Schwankungen auf ziemlicher Höhe.

Um diese allgemeine Kurve genauer zu verstehen, wurde wie üblich die Erhitzung stufenweise wiederholt und dabei die Auswaagen bestimmt. Dabei ergab sich, daß nach der ersten Spitze aus dem $Th(CO_2)_4 \cdot 6\,H_2O$ ein Oxalat mit zwei Molekülen Hydratwassern entstanden war, bei 300° lag Oxalat ohne Hydratwasser vor und bei 450° Thoriumoxyd mit höchstens 1% Übergewicht. Die erste Spitze fällt also zusammen mit der Abgabe der vier ersten Mol Wasser, die zweite sehr ausgeprägte mit der Zersetzung des Oxalats zu Oxyd. Das Verhalten des Thoroxalats ist recht ähnlich dem des Bariumoxalats, was zu erwarten war. Noch in einer besonderen Beziehung ist die Ähnlichkeit der Kurven bemerkenswert: Beim Barium- wie

[1]) SAGORTSCHEW, B., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 295.

beim Thoroxalat tritt das Kristallwasser in zwei Stufen heraus, von denen aber nur die eine durch das Emaniervermögen deutlich angezeigt wird. Beim Bariumoxalat ist es das erste Mol, das bei der üblichen Erhitzungsweise ohne merklichen Effekt herausgeht, beim Thoroxalat die beiden letzten. Die Ursache dafür, d. h. für die verschiedene Zersetzungskinetik, kann, wie schon SAGORTSCHEW[1]) bemerkte, nur in der verschiedenen Bindungsform liegen.

Daß die früher erhaltene Kurve so ganz anders aussieht als die hier beschriebene, hat mehrere Ursachen. Erstens handelte es sich früher um ein anders hergestelltes und auch in seiner Zusammensetzung abweichendes Präparat, das z. B. nur etwa zu 70% aus

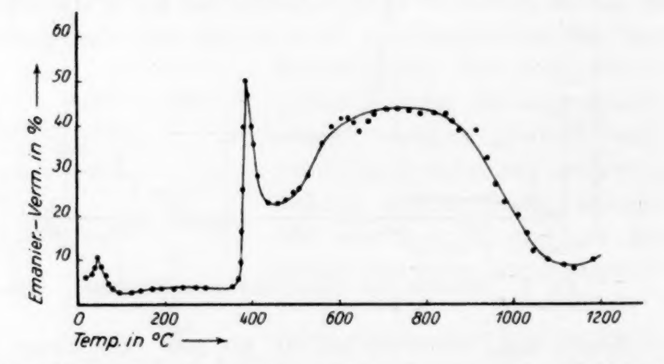


Fig. 4. Verhalten des Thoroxalats (Präparat SENFTNER), beobachtet mit der neuen Anordnung.

Oxalat (als Oxalsäure titriert), im übrigen wahrscheinlich aus Hydroxyd bestand. In der neuen Meßapparatur untersucht, gab dieses Präparat eine Kurve, die Fig. 4 zeigt.

Die starke Auflockerung bei 700° ist vielleicht auf den Hydroxydgehalt zurückzuführen. Untersuchungen am Thoriumhydroxyd hatten nämlich einen ähnlichen Effekt, der auf Abgabe letzten Wassergehalts zurückzuführen war, gezeigt[2]). Aber auch bei diesem Präparat ist bei Anwendung der neuen Meßmethode die Hydratwasserabgabe und die Oxalatzersetzung so scharf zu erkennen, wie beim reinen Oxalat. Der Unterschied der Kurven kann im übrigen also, und damit kommen wir zu den anderen Ursachen, nur an den verschiedenen Beobach-

---

[1]) SAGORTSCHEW, B., Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 235. [2]) HAHN, O. und SENFTNER, V., loc. cit.

tungsmethoden liegen. Sie unterscheiden sich in doppelter Hinsicht. Einmal wurde die erste Kurve bei abwechselndem Erhitzen und Abkühlen aufgenommen, während im vorliegenden Falle fortlaufend erhitzt wurde. Zweitens handelte es sich früher um Elektroskopmessungen. Beides trägt dazu bei, die charakteristische Kurve zu verwischen. Beim abwechselnden Erhitzen und Abkühlen werden die einzelnen Vorgänge willkürlich unterbrochen oder verlaufen während der Anheizperiode unkontrollierbar. Wie andererseits die neue Meßanordnung die Beobachtungsmöglichkeiten verbessert, zeigt Fig. 5.

Kurve I ist die gleiche wie die in Fig. 3 gezeigte, Kurve II ist am selben Präparat durch Elektroskopmessung erhalten worden.

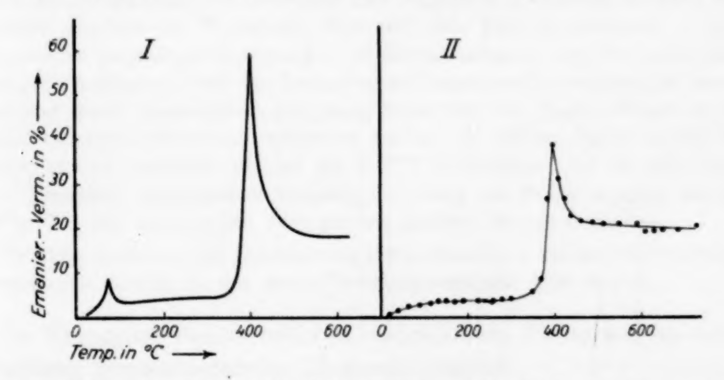


Fig. 5. Verhalten des Thoroxalats beim Erhitzen. Vergleich der einerseits mit dem Elektroskop (II), andererseits mit der neuen Meßanordnung (I) erhaltenen Ergebnisse.

Man erkennt, daß bei der einfachen Elektroskopbeobachtung der Effekt der Wasserabgabe völlig übersehen wurde und daß der tatsächliche Einfluß der Oxalatzersetzung auf die Emanationsabgabe nicht genügend zum Ausdruck kommt. Es gelingt allerdings unter Umständen, die Fehler der Kurve *b* bis zu einem gewissen Grade zu vermeiden, wenn man erst einmal weiß, wo besondere Effekte auftreten.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß mittlerweile auch bei Untersuchungen über die Zersetzung des Zinkoxalats und die Umwandlungen und Zersetzungen der Erdalkalicarbonate, die Herr K. E. Zimens im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie durchgeführt hat, die neue Methode mit gutem Erfolg verwendet wurde. Es erwies sich

auch in diesen Fällen, daß sie der Elektroskopanordnung vor allem in bezug auf die Erfassung rascher Änderungen überlegen ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die neue Meßanordnung es gestattet, einen sicheren ersten Überblick über das Verhalten eines Präparats bei thermischer oder sonstiger Behandlung zu gewinnen, daß ferner mit ihrer Hilfe die Kurven leicht photographisch aufgenommen werden können, und daß sie rasche Änderungen quantitativ richtig wiedergibt. Selbstverständlich genügt in vielen Fällen das Elektroskop ohne besondere Vorrichtung, wie andererseits auch die oben beanstandete Methode der abwechselnden Erhitzung und Abkühlung ihre besonderen Vorzüge erwiesen hat.

Gewinnung des künstlichen radioaktiven Phosphors in unwägbarer Menge aus dem stabilen Isotop.

Von

Otto Erbacher und **Kurt Philipp.**

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 22. 4. 37.)

Bei der Bestrahlung von Phosphor mit langsamen Neutronen entsteht eine radioaktive Atomart des Phosphors. Bestrahlt man Triphenylphosphat — nach vorausgehender sorgfältiger Reinigung — in Benzollösung, so liegt der entstehende radioaktive Phosphor in Form von Ionen vor und kann durch Ausziehen mit reinem Wasser oder durch Ausschütteln mit wenig Kohle von der großen Menge des bestrahlten inaktiven Phosphors abgetrennt werden. In beiden Fällen enthält der wässerige Auszug bestimmt weniger als $4 \cdot 10^{-7}$ g Phosphor. In der den radioaktiven Phosphor enthaltenden wässerigen Lösung ist sicher weniger als der $1{\cdot}2 \cdot 10^7$te Teil des ursprünglich vorliegenden stabilen Isotops enthalten.

Für Fälle, in denen eine Anreicherung des radioaktiven Phosphors von einigen Zehnerpotenzen genügt, ist das ganze Trennungsverfahren sehr einfach.

Die Erzeugung des künstlichen radioaktiven Phosphors ist durch Bestrahlung gewisser stabiler Elemente möglich.

Wege zur Gewinnung des künstlichen radioaktiven Phosphors.

Wir werden im folgenden in den Fällen, bei denen das bestrahlte stabile Element aus mehr als einer Atomart besteht, alle zu einer bekannten radioaktiven Atomart führenden Umwandlungsprozesse angeben, um einen Überblick über die jeweils zu erwartende Verunreinigung des radioaktiven Phosphors durch andere radioaktive Atomarten zu erhalten.

a) Beschießung mit α-Strahlen. Als ersten Weg wollen wir die Beschießung von Aluminium mit α-Strahlen nennen:

$$\text{I.} \quad {}^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}\alpha = {}^{1}_{0}n + {}^{30}_{15}P \xrightarrow[3{\cdot}2\,\text{Min.}]{e^+}$$

Bei dem Phosphor ${}^{30}_{15}P$ ist die Ladung gegenüber der Masse zu groß, und es wird deshalb unter Aussendung von Positronen (e^+) die Ladung der Masse angeglichen; ${}^{30}_{15}P$ zerfällt mit der Halbwertszeit von 3·2 Minuten in das stabile Silicium ${}^{30}_{14}Si$.

Weiterhin ist bei der Beschießung von Silicium mit α-Strahlen — bei den drei stabilen Atomarten des Siliciums — folgende Möglichkeit gegeben:

$$\text{II.}\quad (6{\cdot}2\,\%)\,{}^{29}_{14}Si + {}^{4}_{2}\alpha = {}^{1}_{1}H + \boxed{{}^{32}_{15}P} \xrightarrow[\text{15 Tage}]{\beta}$$

Bei dem entstehenden Phosphor ${}^{32}_{15}P$ ist die Masse gegenüber der Ladung zu groß, und es wird deshalb unter Aussendung eines negativen Elektrons (β) die Ladung erhöht; er zerfällt mit der Halbwertszeit von 15 Tagen[1]) in den stabilen Schwefel ${}^{32}_{16}S$.

b) Beschießung mit Neutronen. Es kommen hier die Prozesse in Frage, die bei der Neutronenbestrahlung vom Phosphor, Schwefel und Chlor auftreten.

$$\begin{aligned}
& {}^{31}_{15}P + {}^{1}_{0}n = {}^{4}_{2}\alpha + {}^{28}_{13}Al \xrightarrow[\text{2·5 Min.}]{\beta} \\
& \qquad = {}^{1}_{1}H + {}^{31}_{14}Si \xrightarrow[\text{2·4 Std.}]{\beta} \\
\text{III.}\quad & \qquad = \boxed{{}^{32}_{15}P} \xrightarrow[\text{15 Tage}]{\beta} \\
\text{IV.}\quad & (97\,\%)\,{}^{32}_{16}S + {}^{1}_{0}n = {}^{1}_{1}H + \boxed{{}^{32}_{15}P} \xrightarrow[\text{15 Tage}]{\beta} \\
& (2{\cdot}2\,\%)\,{}^{34}_{16}S + {}^{1}_{0}n = {}^{4}_{2}\alpha + {}^{31}_{14}Si \xrightarrow[\text{2·4 Std.}]{\beta} \\
& \qquad = {}^{35}_{16}S \xrightarrow[\text{60 Tage}]{\beta} \\
\text{V.}\quad & (75\,\%)\,{}^{35}_{17}Cl + {}^{1}_{0}n = {}^{4}_{2}\alpha + \boxed{{}^{32}_{15}P} \xrightarrow[\text{15 Tage}]{\beta} \\
& \qquad = {}^{1}_{1}H + {}^{35}_{16}S \xrightarrow[\text{60 Tage}]{\beta} \\
& \qquad = {}^{36}_{17}Cl \\
& (25\,\%)\,{}^{37}_{17}Cl + {}^{1}_{0}n = {}^{38}_{17}Cl
\end{aligned}
\left.\right\} \xrightarrow[\text{35 Min.}]{\beta}$$

c) Beschießung mit Deuteronen. Schließlich führt auch die Bestrahlung von Schwefel mit Deuteronen (${}^{2}_{1}D$)[2]) zu den beiden bekannten künstlichen radioaktiven Atomarten des Phosphors:

$$\text{VI.}\quad (97\,\%)\,{}^{32}_{16}S + {}^{2}_{1}D = {}^{4}_{2}\alpha + {}^{30}_{15}P \xrightarrow[\text{3·2 Min.}]{e^+}$$

$$\text{VII.}\quad (2{\cdot}2\,\%)\,{}^{34}_{16}S + {}^{2}_{1}D = {}^{4}_{2}\alpha + \boxed{{}^{32}_{15}P} \xrightarrow[\text{15 Tage}]{\beta}$$

---

1) Sizoo, G. J. und Koene, C. P., Physica (III) **10** (1937) 1053.

2) Sagane, R., Physic. Rev. (2) **50** (1936) 1141.

Auswahl des günstigsten Gewinnungsprozesses.

Von den im Vorausgehenden angegebenen Umwandlungsprozessen führen alle diejenigen zu einem künstlichen radioaktiven Phosphor, die wir mit einer römischen Zahl (I bis VII) bezeichnet haben. Von diesen Prozessen scheiden für uns von vornherein die Prozesse I und VI aus, denn für den Chemiker hat der Positronen aussendende künstliche radioaktive Phosphor $^{30}_{15}P$ praktisch keine Bedeutung, da er die sehr kurze Halbwertszeit von nur 3·2 Minuten besitzt.

Die restlichen mit den römischen Zahlen bezeichneten Umwandlungsprozesse führen zu dem β-strahlenden künstlichen radioaktiven Phosphor $^{32}_{15}P$, der die für chemische Untersuchungen sehr bequeme Halbwertszeit von 15 Tagen besitzt (II, III, IV, V, VII). Es ist nun die Frage, welchen der zuletzt genannten fünf Wege man am zweckmäßigsten benutzen soll, um den radioaktiven Phosphor $^{32}_{15}P$ für chemische Untersuchungszwecke in hinreichender Menge zu gewinnen.

Der Weg II, die Beschießung von Silicium mit α-Strahlen, ist nicht gangbar, weil dabei die Ausbeute an radioaktivem Phosphor verhältnismäßig gering ist. Dies hat seinen Grund darin, daß das geladene α-Teilchen erst die Potentialschwelle des Siliciumkerns überwinden muß, um in den Atomkern zu gelangen. Auch bei den Wegen IV und V, der Beschießung von Schwefel bzw. Chlor mit Neutronen, ist die Ausbeute an radioaktivem Phosphor verhältnismäßig klein, denn diese Prozesse werden nur durch die schnellen energiereichen Neutronen bewirkt. Auch der Prozeß VII, die Bestrahlung von Schwefel mit Deuteronen, scheidet hier aus, da hierfür leistungsfähige Hochspannungsanlagen zur Verfügung stehen müssen. Weiterhin ist auch die Ausbeute an radioaktivem Phosphor ($^{32}_{15}P$) verhältnismäßig gering, weil, ähnlich wie bei II, das geladene Deuteron erst nach Überwindung der Potentialschwelle des Schwefelkerns in diesen gelangen kann. Endlich geht der Prozeß VII bei $^{34}_{16}S$ vor sich, das nur zu 2·2% an dem Isotopengemisch des Schwefels beteiligt ist.

Es bleibt schließlich nur noch der Weg III übrig, nämlich die Bestrahlung von inaktivem Phosphor mit Neutronen, wobei das radioaktive Isotop $^{32}_{15}P$ gebildet wird. Diese Isotopenbildung erfolgt hauptsächlich durch die langsamen energiearmen Neutronen. Sie kann deshalb durch Verlangsamung der schnellen Neutronen (bei Zwischenschaltung wasserstoffhaltiger Substanzen) in starkem Maße begünstigt werden. Auf diese Weise ist es möglich, durch Bestrahlung von inaktivem Phosphor schon mit einer mäßig starken Neutronenquelle (100 mg Radium + Beryllium-Pulver) unter Zwischenschalten

von festem Paraffin den künstlichen radioaktiven Phosphor $^{32}_{15}P$ in Intensitäten zu erhalten, die für chemische Untersuchungen vollauf genügen. Der Umstand jedoch, daß die Bildung des künstlichen radioaktiven Phosphors dabei in der großen Menge des isotopen stabilen Phosphors erfolgt, sieht zunächst wie ein erheblicher Nachteil aus, da ja bei allen anderen Prozessen die Bildung des radioaktiven Phosphors in einem anderen, nicht isotopen stabilen Element stattfindet.

Wie aus den folgenden Ausführungen hervorgeht, ist es jedoch unter gewissen Bedingungen in sehr einfacher Weise möglich, den in der großen Menge des stabilen Phosphors gebildeten künstlichen radioaktiven Phosphor in unwägbarer und unsichtbarer Menge davon abzutrennen und eine reine wässerige Lösung davon zu erhalten.

Prinzip der Trennungsmethode.

Der Grundgedanke dieses Trennungsverfahrens war derselbe, der uns bereits bei den Halogenen Jod, Brom und Chlor zu einem vollen Erfolg geführt hatte[1]). Der stabile Phosphor wird in einer organischen, nicht dissoziierenden Verbindung als Flüssigkeit mit Neutronen bestrahlt. Durch die Aufnahme eines Neutrons werden radioaktive Phosphoratome gebildet, wobei sie durch Rückstoß infolge der dabei auftretenden γ-Strahlung aus dem organischen Molekülverband entfernt werden und nun in ionisierter Form vorliegen. Es wird sich dabei zunächst um P^{3+}-Ionen handeln, die sich sogleich mit dem in der Lösung enthaltenen [von ihrer Reinigung (siehe unten) herstammenden] Wasser in phosphorige Säure umsetzen nach der Gleichung: $P^{3+} + 3\,H_2O = [HPO_3]^{2-} + 5\,H^+$. Die phosphorige Säure hat weiterhin das Bestreben, sich zu Phosphorsäure zu oxydieren: $[HPO_3]^{2-} + {}^1/_2 O_2 = [PO_4]^{3-} + H^+$. Der künstliche radioaktive Phosphor liegt also in ionisierter Form vor, während die bestrahlte als Flüssigkeit vorliegende organische Phosphorverbindung mit Wasser nicht reagiert. Unter diesen Umständen konnten, wie schon bei den Halogenen, wieder zwei Abtrennungsverfahren verwendet werden, die im wesentlichen auf dem Ausschütteln der radioaktiven Ionen mit Wasser bzw. ihrer Adsorption an Kohle beruhen.

Verfahren zur Gewinnung des radioaktiven Phosphors.

Es sei gleich hier darauf hingewiesen, daß am Schluß dieser Arbeit eine sehr einfache Form des Verfahrens geschildert wird, die bereits zur Abtrennung des radioaktiven Phosphors von der großen Menge des stabilen Isotops mit einer An-

[1]) Erbacher, O. und Philipp, K., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 172.

reicherung von einigen Zehnerpotenzen führt, was für viele Zwecke völlig genügen dürfte.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich dagegen auf die Gewinnung des radioaktiven Phosphors in völlig unwägbarer und unsichtbarer Menge aus der großen Menge des stabilen Isotops. Diese ungeheuere Anreicherung läßt sich aber nur durch genaues Arbeiten unter Vermeidung jeglichen Einschleppens von stabilem ionisiertem Phosphor erzielen. Aus diesem Grunde kann bei der folgenden Schilderung des Verfahrens auf das Eingehen auf Einzelheiten nicht verzichtet werden.

Bevor wir die beiden Trennungsmöglichkeiten im einzelnen behandeln, wollen wir die bei beiden Verfahren in gleicher Weise vorzunehmende Reinigung und Bestrahlung der organischen Phosphorverbindung besprechen.

Reinigung der organischen Phosphorverbindung. Als organische Phosphorverbindung wurde $(C_6H_5)_3PO_4$ Triphenylphosphat rein der Firma Schering-Kahlbaum verwendet. Diese Verbindung ist verhältnismäßig billig (1 kg = RM. 5·50) und hat sich für unsere Zwecke auch sonst als in jeder Hinsicht geeignet gezeigt.

Es hat sich als notwendig erwiesen, die käufliche Verbindung noch zweimal umzukristallisieren. Die Umkristallisation, bei der jegliches Erwärmen vermieden werden muß, erfolgt auf folgende Weise: Man löst 100 g $(C_6H_5)_3PO_4$ in 500 cm³ 96%igem Alkohol auf, läßt diese Lösung aus einem Scheidetrichter sehr langsam in 500 cm³ kaltes destilliertes Wasser unter kräftigem Umrühren einlaufen, gibt unter weiterem Rühren langsam noch weitere 200 cm³ destilliertes Wasser dazu, rührt noch etwas weiter und läßt dann über Nacht stehen. Am nächsten Tag werden die Kristalle abgenutscht und hierauf auf Filtrierpapier zum Trocknen ausgebreitet. Man erhält auf diese Weise 97 und mehr Prozent der Ausgangsmenge als trockenes Triphenylphosphat zurück.

Da das Triphenylphosphat bei gewöhnlicher Temperatur in Kristallform vorliegt, für unser Verfahren aber voraussetzungsgemäß die organische Phosphorverbindung als Flüssigkeit vorliegen muß, haben wir das zweimal umkristallisierte Triphenylphosphat in „Benzol zur Analyse" von Schering-Kahlbaum (100 g in 250 cm³ Benzol) gelöst. Diese Lösung wurde dreimal je 1 Stunde mit dem halben Volumen destillierten Wassers in der Schüttelmaschine geschüttelt; nach jedem Ausschütteln wurde das Wasser aus einem Scheidetrichter abgelassen und die Benzollösung durch ein vorher wiederholt mit Benzol gewaschenes Schwarzbandfilter filtriert. Bei der gesamten Reinigung wurden stets frisch gereinigte Glassachen verwendet.

Lichtempfindlichkeit des Triphenylphosphats. Wir haben festgestellt, daß das Triphenylphosphat in der Benzollösung, wenn auch nur in geringem Maße (größenordnungsmäßig 10^{-6} g Phosphor entsprechend), eine photochemische Dissoziation erleidet. Es hat sich deshalb als notwendig erwiesen, die gereinigte Benzollösung des Triphenylphosphats jeweils kurz vor dem Bestrahlen mit Neutronen zweimal mit je 25 cm³ reinem Wasser in einem Scheidetrichter je 2 Minuten auszuschütteln. Nach Ablassen des zweiten Wassers wird die Benzollösung durch ein mit Benzol gewaschenes und noch damit benetztes Schwarzbandfilter in eine verschließbare Flasche filtriert. Die Flasche muß mit einem schwarzen völlig lichtundurchlässigen Überzug (aus Papier) versehen sein. Darin kommt die Lösung zur Bestrahlung.

Empfindlicher analytischer Phosphornachweis[1]). Benzidin wird durch Phosphormolybdänsäure und selbst durch deren unlösliches Ammonsalz in essigsaurer Lösung oxydiert, nicht aber durch freie Molybdänsäure und normale Molybdate. Die Reaktion ist von außerordentlicher Empfindlichkeit, da ein Molekül Phosphorsäure 12 Moleküle Molybdänsäure (entsprechend $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$) zu aktivieren vermag und weil bei der Reaktion mit Benzidin gleichzeitig zwei blaugefärbte Reaktionsprodukte entstehen, nämlich ein Oxydationsprodukt des Benzidins (Benzidinblau) und ein Reduktionsprodukt der Molybdänsäure (Molybdänblau). Die bei eventueller Anwesenheit von Kieselsäure bzw. Arsensäure erfolgende Bildung von Kiesel- und Arsenmolybdänsäure, die beide dieselben blauen Reaktionsprodukte liefern würden, wird bei geeigneten Versuchsbedingungen durch Gegenwart von Weinsäure verhindert.

Ausführung des Nachweises: Die gesamte wässerige Lösung wird auf dem Wasserbad bis auf einen großen Tropfen eingeengt, der Tropfen auf die Mitte eines 1·5 cm breiten Schwarzbandfilterstreifens (in M-Form gekniffen) übergeführt, ein Tropfen einer weinsauren Molybdatlösung zugefügt, dann der Streifen auf den Rand eines 150 cm³-Erlenmeyer-Kolbens, der schwach kochendes Wasser enthält, gelegt, wobei der Mittelkniff in den Hals ragt, und so unter Darüberdecken eines Uhrglases genau 1 Minute erhitzt. Dann werden auf die feuchte Stelle des Papiers 1 bis 2 Tropfen einer Benzidinlösung aufgebracht und schließlich der Streifen horizontal in einer Glasschale über 10%igem Ammoniak bewegt. Die Stärke der dabei auftretenden Blaufärbung gibt innerhalb gewisser Grenzen ein Maß für die vorliegende P-Menge, wovon man sich durch Probeversuche überzeugt.

[1]) Feigl, F., Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1931. S. 308.

Nach dem oben angegebenen Verfahren lassen sich stets noch $2 \cdot 10^{-7}$ g Phosphor durch eine stellenweise allerdings nur für kurze Zeit auftretende deutliche Blaufärbung nachweisen[1]). Intensität und Dauer der Färbung nimmt steigend bis $1 \cdot 10^{-6}$ g P in unverkennbarer Abstufung zu.

Reagenzien: 1. Weinsäurehaltige Ammonmolybdatlösung. 1 g Ammonmolybdat wird in 20 cm³ destilliertem Wasser kalt gelöst und in 7 cm³ Salpetersäure ($d = 1{\cdot}2$) gegossen. In 20 cm³ dieser Lösung werden 3 g kristallisierte Weinsäure gelöst.

2. Benzidinlösung. 0·01 g Benzidin (oder Benzidinchlorhydrat) werden in 2 cm³ konzentrierter Essigsäure gelöst und mit destilliertem Wasser auf 20 cm³ verdünnt.

3. 10%iges Ammoniak.

Bestrahlung: Zur Bestrahlung verwendeten wir einen Paraffinzylinder mit entsprechenden Löchern, in die einerseits die Neutronenquelle[2]), andererseits Glasflaschen gestellt wurden, in denen sich je 160 cm³ der Triphenylphosphat-Benzollösung befanden.

Im folgenden geben wir hintereinander die Arbeitsbedingungen der zwei Trennungsverfahren wieder, nach denen die Isolierung des radioaktiven Phosphors in unsichtbarer und unwägbarer Menge aus einer großen Menge des stabilen Isotops durchgeführt werden kann.

Erstes Trennungsverfahren.

Ausschütteln der radioaktiven Ionen mit Wasser.

Trennung des radioaktiven Phosphors vom inaktiven Isotop. Nach dem Bestrahlen wird die Triphenylphosphat-Benzollösung in einen Scheidetrichter zu 25 cm³ reinen[3]) Wassers gegeben, 2 Minuten geschüttelt, nach dem vollständigen Entmischen der beiden Flüssigkeiten das schwerere Wasser hintereinander durch zwei Schwarzbandfilter abgelassen, die vorher durch dreimaliges Durchgießen von heißem destillierten Wasser und einmaliges Durchgießen

[1]) Von F. Feigl wird die Erfassungsgrenze mit $6{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ g P ($= 1{\cdot}5\ \gamma\ P_2O_5$) angegeben. Der Grund für diese geringere Empfindlichkeit dürfte in der Undefiniertheit der von Feigl gebrauchten Erhitzungsweisen liegen (Z. analyt. Ch. **77** (1929) 299; Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig 1931, S. 310).

[2]) Vgl.: Erbacher, O. und Philipp, K., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 175.

[3]) Das käufliche destillierte Wasser wurde noch dreimal destilliert, zuerst unter Zusatz von Kaliumpermanganat, dann von Bariumhydroxyd und schließlich von Schwefelsäure.

von kaltem reinen Wasser gereinigt waren und noch mit Wasser benetzt sind. Dieser ganze Ausschüttelprozeß wird dann mit weiteren 25 cm³ reinen Wassers nochmal wiederholt. Durch das geschilderte Verfahren wird bereits eine praktisch vollständige Entfernung der Triphenylphosphat-Benzollösung von den 50 cm³ reinen Wassers bewerkstelligt, in denen sich dann nur der radioaktive Phosphor ionogen gelöst befindet.

Will man hinsichtlich der vollständigen Entfernung der Triphenylphosphat-Benzollösung ganz sicher gehen, so empfiehlt sich noch folgende zusätzliche Reinigung. Die 50 cm³ reinen Wassers werden in einem Scheidetrichter zu 50 cm³ Benzol z. A. gegeben, 2 Minuten geschüttelt, das Wasser nach dem Absitzen abgelassen, hintereinander durch zwei wie oben gereinigte Schwarzbandfilter filtriert in einem weiteren Scheidetrichter mit 50 cm³ Benzol 2 Minuten geschüttelt, schließlich das Wasser durch ein letztes wie vorher gereinigtes Filter abgelassen. Durch diese zusätzliche Reinigung der wässerigen Lösung des radioaktiven Phosphors wird die Ausbeute an letzterem nicht beeinträchtigt.

Ausbeute an radioaktivem Phosphor. Um eine Aussage über die Ausbeute an radioaktivem Phosphor machen zu können, schlugen wir folgenden Weg ein. Die Hälfte (25 cm³) der wässerigen Lösung wurde in einer Glasschale nach Zufügen von 100 mg KH_2PO_4 zur Trockene eingedampft, mittels Messer und Pinsel in ein Aluminiumschälchen[1]) übertragen, der letzte Rest mit ein paar Tropfen Wasser übergeführt und das dadurch angefeuchtete Salz auf dem Wasserbad getrocknet und dann mit dem Zählrohr gemessen. Um zu prüfen, wieviel vom Hundert des in der Triphenylphosphat-Benzollösung insgesamt gebildeten radioaktiven Phosphors in der wässerigen Endlösung enthalten ist, wurden von der Triphenylphosphat-Benzollösung je 7 cm³ vor und nach dem Ausschütteln mit den 50 cm³ Wasser entnommen, aus den Lösungen das Benzol im Abzug verdunstet, die trockenen Substanzen pulverisiert, je 2·00 g abgewogen, diese portionsweise in zwei Aluminiumschälchen übergeführt, die in einem auf 60° erhitzten Sandbad lagen, und schließlich die Schmelzen durch Abkühlen zum Erstarren gebracht. Da in den 160 cm³ der Triphenylphosphat-Benzollösung rund 49 g $(C_6H_5)_3PO_4$ enthalten sind, enthält die erste Schmelze 4·08 % der ursprünglichen Gesamtsubstanz und zugleich Gesamtaktivität. Die 50 cm³ wässeriger Lösung wurden demnach aus 153 cm³ der Triphenylphosphat-Benzollösung, d. i. aus

[1]) Wir verwendeten durchweg plane Schälchen von 3 cm Durchmesser, die einen 3 mm hohen Rand besitzen.

95·5 % der Gesamtsubstanz und Gesamtaktivität, gewonnen. Die zweite Schmelze enthält wieder 4·08 % der Gesamtsubstanz und Gesamtrestaktivität. Bei den Messungen der Schmelzen mit dem Zählrohr muß noch die erhebliche Absorption der β-Strahlen in der 3 mm dicken Substanzschicht berücksichtigt werden. Die Dichte der Schmelze ist etwa $= 1$. Für eine solche Substanz werden die β-Strahlen des ^{32}P in einer Schichtdicke von 1 mm zur Hälfte absorbiert[1]). Unter der Annahme, daß die radioaktiven Phosphoratome in der ganzen Schmelze gleichmäßig verteilt sind, kann man abschätzen, daß nur noch etwa 43 % der vom radioaktiven Phosphor ausgesandten β-Strahlen aus der Schmelze heraus und so zur Messung gelangen können. Die sich so aus der Aktivität der ersten Schmelze errechnende Gesamtaktivität muß dann gleich sein der Summe aus der sich auf gleiche Weise aus der Aktivität der zweiten Schmelze errechnenden Restaktivität und dem zweifachen Wert der von 95·5 % auf 100 % aufgewerteten direkt gemessenen Aktivität der 100 mg KH_2PO_4.

Aus den Messungen hat sich ergeben, daß nach dem oben geschilderten ersten Verfahren etwa 40 % von dem insgesamt[2]) gebildeten radioaktiven Phosphor in der reinen wässerigen Lösung gelöst erhalten werden.

Betrag der Anreicherung des radioaktiven Phosphors.

In der nach dem oben beschriebenen ersten Verfahren gewonnenen wässerigen Lösung des radioaktiven Phosphors liegt der Phosphor in unsichtbarer und unwägbarer Menge vor. Werden nämlich 25 cm³, d. i. die Hälfte der Lösung, bis auf einen Tropfen eingeengt und wird dann mit diesem Tropfen der bereits beschriebene empfindliche Phosphornachweis durchgeführt, so zeigt das Ausbleiben jeglicher Reaktion an, daß in dem aus der Hälfte der wässerigen Lösung gewonnenen Tropfen bestimmt weniger als $2 \cdot 10^{-7}$ g Phosphor enthalten sein kann, in der Gesamtlösung also weniger als $4 \cdot 10^{-7}$ g Phosphor. Und da

---

1) Siehe Tabelle bei: AMALDI, E., D'AGOSTINI, O., FERMI, E., PONTECORVO, B., RASETTI, F. und SEGRÉ, E., Proc. Roy. Soc. London (A) **149** (1935) 522. 2) Die hier angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf die Gesamtmenge des gebildeten radioaktiven Phosphors, unabhängig von der eventuell vorliegenden Verbindungsform; im Gegensatz dazu bezogen sich die in unseren früheren Arbeiten [Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 169; Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 893] angegebenen Ausbeuten entsprechend der Art der dort angegebenen Bestimmungsmethode nur auf die insgesamt in Ionenform vorliegende Menge an radioaktiven Halogen (vgl.: GLÜCKAUF, E. und FAY, J. W. J., J. chem. Soc. London **1936**, 390).

in 49 g $(C_6H_5)_3PO_4$ — der bestrahlten Ausgangsmenge — 4·66 g Phosphor enthalten sind, beträgt also die mit dem radioaktiven Phosphor ($^{32}_{15}P$) abgetrennte stabile Phosphormenge ($^{31}_{15}P$) bestimmt weniger als den $1·2 \cdot 10^7$-ten Teil.

Über die unter unseren Bedingungen (160 cm³ Triphenylphosphat-Benzollösung mit 4·66 g Phosphor, 100 mg Radiumneutronenquelle, 7·0 Tage bestrahlt) vorliegende Gewichtsmenge des radioaktiven Phosphors ($^{32}_{15}P$) allein lassen sich folgende Aussagen machen.

Wir erhalten durch die Eichung zur Zeit Null insgesamt 42·8 β-Teilchen pro Minute im Zählrohr. Da das Zählrohr aus geometrischen Gründen nur etwa den zehnten Teil der wirklich ausgesandten Teilchen angibt, beträgt die Zahl der anfangs pro Minute zerfallenden ^{32}P-Atome 428. Daraus ergibt sich als Gesamtzahl der überhaupt vorhanden gewesenen radioaktiven ^{32}P-Atome unter Zugrundelegung einer Halbwertszeit von 15 Tagen $1·26 \cdot 10^7$ Atome $= 6·5 \cdot 10^{-13}$ mg. Wäre die Bestrahlungszeit bis zur Erreichung des radioaktiven Gleichgewichts ausgedehnt worden, so hätte sich obige Menge auf $2·6 \cdot 10^{-12}$ mg erhöht.

Zweites Trennungsverfahren.

Ausschütteln der radioaktiven Ionen mit Kohle.

Reinigung der Adsorptionskohle. Als Adsorbens wurden stets etwa 8 mg „Blutkohle Kahlbaum, gepulvert" verwendet, nachdem diese auf die bereits früher[1]) beschriebene Weise gereinigt, dreimal bei 160° durch die Wasserstrahlpumpe entgast und im Stickstoffstrom erkaltet war.

Trennung des radioaktiven Phosphors vom inaktiven Isotop. Nach dem Bestrahlen wird die die 160 cm³ Triphenylphosphat-Benzollösung enthaltende Flasche geöffnet, die Kohle unter Stickstoffstrom aus der Röhre durch Klopfen in die Flasche übergeführt und diese wieder verschlossen. Hierauf wird die Flasche 2 Minuten kräftig mit der Hand geschüttelt, geöffnet und der Inhalt in eine Porzellannutsche nach Hirsch gegossen und durch ein auf dem plangeschliffenen Porzellansieb liegendes „Filter Nr. 602, extra hart" (2·8 cm) gesaugt, das vorher dreimal mit reinem Wasser ausgekocht und anschließend mit Alkohol und schließlich Benzol gewaschen worden war. Hierauf wird die filtrierte Lösung aus der Saugflasche entfernt und unter weiterem Saugen 25 cm³ Benzol z. A. in Portionen auf dem Nutschenrand und auf die Mitte des Filters

[1]) Erbacher, O. und Philipp, K., Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 896.

gegeben und das Filter mit der darauf befindlichen Kohle trocken gesaugt. Von dem radioaktiven Phosphor sind jetzt etwas über 40% an der Kohle adsorbiert.

Gewinnung der wässerigen Lösung des radioaktiven Phosphors. Um den an der Kohle adsorbierten Phosphor in wässerige Lösung überzuführen, wird die Kohle mitsamt dem Filter in 20 cm³ reines Wasser gegeben. Dann wird erhitzt und 5 Minuten gekocht, heiß durch ein dreimal mit reinem Wasser ausgekochtes „Filter Nr. 602, extra hart" (4 cm), das in einem Filtrierapparat eingespannt ist, gesaugt, die Kohle mit reinem Wasser wieder in das Glas zurückgespritzt, auf 20 cm³ aufgefüllt, nochmals erhitzt und 5 Minuten gekocht und heiß zur ersten Lösung filtriert. Durch dieses Verfahren werden etwa 70% von dem ursprünglich an der Kohle adsorbierten radioaktiven Phosphor, d. i. etwa 30% der Gesamtmenge im Wasser gelöst erhalten.

Ausbeute an radioaktivem Phosphor. Die Ausbeutebestimmung erfolgte auf dieselbe Weise wie beim ersten Trennungsverfahren. Die Hälfte der wässerigen Lösung wurde nach Zufügen von 100 mg KH_2PO_4 zur Trockne eingedampft und der Rückstand in ein Meßschälchen übergeführt. Auch die mit dem reinen Wasser ausgekochte Kohle samt Filter wurde in ein Meßschälchen gegeben. Schließlich wurden aus je 7 cm³, die aus der Triphenylphosphat-Benzollösung vor und nach dem Ausschütteln mit Kohle entnommen worden sind, je 2·00 g der trockenen Substanz (= 4·08% der Gesamtsubstanz) in zwei Meßschälchen geschmolzen. Nach den entsprechenden Umrechnungen muß die aus der Aktivität der ersten Schmelze sich errechnende Gesamtaktivität gleich sein der Summe aus der sich aus der Aktivität der zweiten Schmelze errechnenden Restaktivität, aus der Aktivität der Kohle und aus dem zweifachen Wert der Aktivität der 100 mg KH_2PO_4, wobei die beiden letzteren Aktivitäten von 95·5% auf 100% aufgewertet werden müssen.

Diese Ausbeutebestimmung hat, wie bereits mitgeteilt, ergeben, daß nach dem oben beschriebenen zweiten Verfahren etwa 30% von dem insgesamt gebildeten radioaktiven Phosphor in der reinen wässerigen Lösung gelöst erhalten werden.

Betrag der Anreicherung des radioaktiven Phosphors. Wird die Hälfte der durch Auskochen der Kohle gewonnenen wässerigen Lösung des radioaktiven Phosphors bis auf einen Tropfen eingeengt und damit dann der bereits beschriebene empfindliche Phosphor-

nachweis durchgeführt, so bleibt jede Reaktion aus, d. h. es liegen bestimmt weniger als $2 \cdot 10^{-7}$ g Phosphor vor. In der Gesamtlösung sind demnach weniger als $4 \cdot 10^{-7}$ g Phosphor enthalten, d. h. also, daß auch nach dem oben geschilderten zweiten Verfahren eine wässerige Lösung des radioaktiven Phosphors gewonnen wird, in der Phosphor nur in unsichtbarer und unwägbarer Menge enthalten ist. Die mit dem radioaktiven Phosphor abgetrennte Menge von stabilem Phosphor ist kleiner als der $1{\cdot}2 \cdot 10^{7}$-te Teil.

Vereinfachtes Verfahren zur Abtrennung des radioaktiven Phosphors $^{32}_{15}P$ vom stabilen Isotop.

Das käufliche Triphenylphosphat wird in Benzol (100 g in 250 cm³ Benzol) gelöst und diese Lösung kurz vor dem Bestrahlen mit dem halben Volumen destilliertem Wasser ausgeschüttelt. Nach Entfernung des Wassers wird die Benzollösung unter Zwischenschalten von Paraffin mit Neutronen bestrahlt. Hierauf wird der radioaktive Phosphor zweimal mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt. Der radioaktive Phosphor befindet sich dann, um einige Zehnerpotenzen gegenüber dem bestrahlten inaktiven Isotop angereichert, in der filtrierten wässerigen Lösung.

Über die Lichtabsorption der Porphyrine. XI[1]).

Von

A. Stern und Mladen Deželić.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 4. 37.)

Durch Bestimmung der Lichtabsorption einiger Dioxy-chlorine wurde der Einfluß von zwei *OH*-Gruppen in 5,6-Stellung des Chlorinsystems auf dieselbe näher untersucht und festgestellt, daß dieser sehr gering ist. Die Absorptionsspektren der Dioxy-chlorine besitzen ausgesprochenen „Chlorintyp" und deren Bandenmaxima sind gegenüber den entsprechenden der Absorptionsspektren der nicht oxydierten Derivate nach Rot verschoben. Die Absorptionsspektren sprechen dafür, daß die *OH*-Gruppen sich in 5,6-Stellung des Chlorinsystems befinden, in Bestätigung der von H. Fischer vertretenen Ansicht. Die beiden isomeren Dioxy-chlorine, Dioxy-chlorin p_6 und Dioxy-pseudochlorin p_6, besitzen verschiedene Absorptionsspektren. Die bei Betrachtung der beiden Absorptionsspektren sich ergebende gegenseitige Bandenverschiebung ist, sowohl was die Richtung als auch was die Größe derselben betrifft, ganz ähnlich der bei den Absorptionsspektren der entsprechenden nicht oxydierten Chlorine (Chlorin p_6 und Pseudochlorin p_6) zu beobachtenden, woraus mit großer Wahrscheinlichkeit geschlossen werden kann, daß auch bei diesen isomeren Dioxykörpern die gleichen sterischen Verhältnisse bestehen wie bei den entsprechenden nicht oxydierten Derivaten.

Weiterhin wurde die Lichtabsorption der Dioxy-porphyrine näher untersucht und festgestellt, daß die Absorptionsspektren vollkommenen Porphintyp besitzen. Daraus ist zu schließen, daß die Oxydation nicht an den β-Stellungen der Kerne des Porphinsystems erfolgt ist, sondern an den Methinbrücken. Auf Grund ähnlicher Spektralveränderungen bei der Einführung von Methyl- bzw. *OH*-Gruppen an die Methinbrücken des Porphinsystems einerseits und andererseits bei der Einführung derartiger Gruppen ins Benzol wurde geschlossen, daß sehr wahrscheinlich die beiden *OH*-Gruppen der Dioxy-porphyrine sich an den am selben Kern anliegenden Methinbrücken (γ, δ) befinden. Der Einfluß verschiedener organischer Lösungsmittel auf die Lichtabsorption dieser Körper wurde als gering festgestellt. Große Unterschiede im Spektraltyp ergeben sich bei den Spektren der Dioxy-porphyrine im Vergleich mit denselben der entsprechenden Porphyrine in sauren Medien, was für eine starke Veränderung der basischen Eigenschaften durch den Einfluß der beiden *OH*-Gruppen auf das Porphinsystem spricht. In wässeriger Salzsäure besitzen die Spektren der Dioxy-porphyrine gewisse Ähnlichkeit mit denselben der Chlorine in diesem Medium, in Eisessig mit den Spektren der „Photochlorine".

Das Absorptionsspektrum eines künstlichen Rhodins wurde näher untersucht und ebenso das des aus diesem entstehenden Verdins. Das Absorptionsspektrum des Rhodins besitzt Porphyrintyp. Das Verdin besitzt im Sichtbaren eine Bande.

---

[1]) X. Mitteilung: Z. physik. Chem. (A) 178 (1937) 161.

Die Fluorescenz ist vollkommen aufgehoben. Nach längerem Stehen der Lösung des Verdins beginnt diese wieder zu fluorescieren und es tritt schwach ausgeprägt ein Porphinspektrum auf, das große Ähnlichkeit mit dem des zugrunde liegenden Rhodins besitzt. Es wurde daraus zunächst geschlossen, daß sich bei längerem Stehen ein Gleichgewicht zwischen Rhodin und Verdin einstellt.

Die Lichtabsorption mehrerer Chlorine haben wir bereits beschrieben[1]). Durch Oxydation mit Silberoxyd konnten diese nun neuerdings von H. FISCHER und W. LAUTSCH[2]) in Dioxy-chlorine übergeführt werden, wobei die Oxydation an Kern III des Chlorinsystems eingetreten ist. Auf diese Weise werden so in 5, 6-Stellung des Chlorinsystems zwei *OH*-Gruppen gebildet, wodurch die Dioxy-chlorine bzw. Dioxy-phorbine ganz allgemein gegenüber den entsprechenden Chlorinen bzw. Phorbinen charakterisiert sind[3]).

Der Einfluß dieser *OH*-Gruppen in 5, 6-Stellung der Chlorine auf die Lichtabsorption war in verschiedener Hinsicht von besonderem Interesse, und wir haben daher zunächst die Lichtabsorption des Dioxy-chlorin-e_6-trimethylesters untersucht. Vergleicht man das Absorptionsspektrum des Dioxy-chlorin-e_6-trimethylesters mit dem des zugrunde liegenden Chlorin-e_6-trimethylesters (Fig. 1), so zeigt sich, daß dieses noch ausgesprochenen „Chlorintyp"[4]) besitzt. Die Bandenmaxima des Absorptionsspektrums des Dioxy-chlorin-e_6-trimethylesters sind gegenüber den entsprechenden des Chlorin-e_6-trimethylesters[5]) nach Rot verschoben, und zwar die Rotbande um 8 mμ, Bande Ia um 6 mμ, Bande II, Bande III und Bande IV um je 7 mμ. Die Rotbande hat sich um $0{\cdot}419 \cdot 10^4$ erniedrigt, die Bande III dagegen um $0{\cdot}479 \cdot 10^4$ erhöht, während die anderen Banden in ihrer Höhe nahezu gleich geblieben sind.

Der Einfluß dieser beiden *OH*-Gruppen ist also im ganzen als nicht groß zu bezeichnen. Daß die Absorptionskurve noch den gleichen „Chlorintyp" besitzt wie die des zugrunde liegenden nicht oxydierten Chlorins beweist, daß durch die Oxydation das Chlorinsystem selbst in keiner Weise verändert worden ist. Die Erniedrigung der Rotbande und die Erhöhung der Bande III spricht im Sinne unserer Anschauungen dafür, daß eine Änderung an Kern III des

---

1) Zusammenfassung der Lichtabsorption der verschiedenen Chlorine siehe: VII. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 165. 2) FISCHER, H. und LAUTSCH, W., Liebigs Ann. Chem. **528** (1937) 247. 3) Bezüglich der Formulierung dieser Dioxy-chlorine siehe loc. cit., S. 249. 4) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 98, Fig. 9, Nr. 4. 5) Siehe: Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 83, Tabelle 1, Nr. 37.

Tabelle 1. Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Maxima einiger Chlorine und Porphyrine in Dioxan.

Nr.[1]	Substanz			I		Ia		II		III		IV		IVa	
		λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
126	Dioxy-chlorin-e_6-trimethylester	672·5	4·906			616	0·448	(566	0·210)	536	1·000	507	1·200		
127	Dioxy-chlorin-p_6-trimethylester	677·5	4·548			622	0·464	569	0·238	538	0·912	505	0·971		
128	Dioxy-pseudochlorin-p_6-trimethylester	672	4·577			620	0·443	566	0·225	538	0·949	508	1·084		
129	Mesorhodin-monomethylester			632	0·891			582	0·501	545	0·754	508	1·040		
130	Mesoverdin-monomethylester			695	1·191										
131	Dioxy-mesoporphyrin-IX			640	3·451	612	0·269	584	0·543	542	1·093	504	1·015	486	0·657

Tabelle 2. Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Minima einiger Chlorine und Porphyrine in Dioxan.

Nr.	Substanz	I		II		III		IV	
		λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
126	Dioxy-chlorin-e_6-trimethylester	(638	0·320)	590	0·996	560	0·245	524	0·502
127	Dioxy-chlorin-p_6-trimethylester	645	0·377	591	0·140			523	0·469
128	Dioxy-pseudochlorin-p_6-trimethylester	638	0·343	589	0·128	559	0·245	524	0·474
129	Mesorhodin-monomethylester	610	0·155	566	0·241	528	0·312		
130	Mesoverdin-monomethylester								
131	Dioxy-mesoporphyrin-IX	618	0·171	604	0·193	566	0·130	524	0·289

[1]) Wir setzen hier die Numerierung der von uns gemessenen Derivate fort. Siehe X. Mitt., Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 178.

Chlorinsystems stattgefunden hat, da die Rotbande in besonderer Beziehung zur $C{=}N$-Gruppe dieses Pyrroleninkernes III steht und deren Einfluß auf die Lichtabsorption durch die Anwesenheit von derartigen polaren Gruppen in 5, 6-Stellung zweifellos berührt wird, während andererseits auch die Höhe der Bande III des Chlorinspektrums von den Substituenten an Kern III besonders abhängig ist[1]).

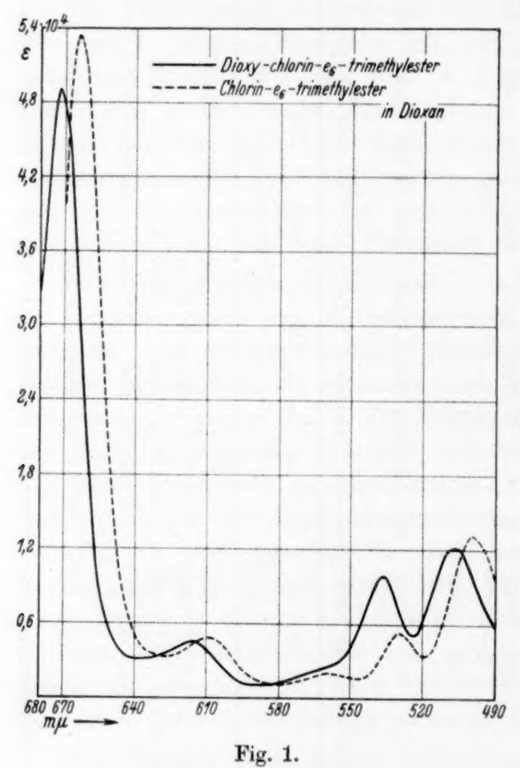


Fig. 1.

Die spektroskopischen Ergebnisse bestätigen demnach vollkommen die von H. Fischer für diese Dioxy-chlorine festgelegte Struktur.

Das gleiche ergibt sich, wenn man die Absorptionsspektren von Dioxy-chlorin-p_6-trimethylester und Chlorin-p_6-trimethylester[2]) miteinander vergleicht. Auch hier sind die Bandenmaxima des Spektrums des Dioxy-chlorin-p_6-trimethylesters gegenüber denen des Spektrums des entsprechenden nicht oxydierten Chlorins nach Rot verschoben und zwar um nahezu ähnliche Beträge wie die, welche beim Vergleich der Absorptionsspektren von Dioxy-chlorin-e_6 und Chlorin-e_6 festgestellt wurden. Die molaren Extinktionskoeffizienten der Rotbande und der Bande III haben sich im gleichen Sinne verändert.

Schließlich haben wir noch die Lichtabsorption des Dioxy-pseudochlorin-p_6-trimethylesters untersucht und wieder im Vergleich mit der Absorption des Pseudochlorin-p_6-trimethylesters[3]) die gleiche

[1]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 165. [2]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 167, Tabelle 1, Nr. 102. [3]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 167, Tabelle 1, Nr. 103.

geringe Spektralveränderung wie bei den anderen Dioxy-chlorinen gegenüber den entsprechenden Chlorinen feststellen können.

Dioxy-chlorin-p_6-trimethylester und Dioxy-pseudochlorin-p_6-trimethylester sind aber noch aus anderen Gründen besonders interessant. Chlorin-p_6-trimethylester ist wie alle anderen Chlorine und Chlorophyllderivate optisch aktiv und dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts, Pseudochlorin-p_6-trimethylester nach links. Durch die Oxydation dieser Chlorine zu den entsprechenden Dioxykörpern wird die Drehrichtung nicht beeinflußt, der Drehwert lediglich erhöht[1]). Dioxy-chlorin-p_6-trimethylester ist rechtsdrehend und Dioxy-pseudochlorin-p_6-trimethylester linksdrehend. Der Mischschmelzpunkt beider Körper ergibt Depression wie der von Chlorin-p_6-trimethylester und Pseudochlorin-p_6-trimethylester. Während jedoch die Drehwerte der letzteren eindeutig verschieden sind, sind die von Dioxy-chlorin-p_6 und Dioxy-pseudochlorin-p_6 ähnlich, natürlich mit verschiedenem Vorzeichen, so daß man von diesem Gesichtspunkt aus beide als optische Antipoden auffassen könnte. Diese beiden Dioxy-chlorine sind wie die entsprechenden Chlorine isomer und die Isomerie besteht hier wie dort wahrscheinlich in der sterischen Verschiedenheit dieser Körper.

Die Lichtabsorption der beiden isomeren, in der Drehrichtung verschiedenen Chlorin-p_6- und Pseudochlorin-p_6-trimethylester haben wir bereits beschrieben[2]) und festgestellt, daß beide Absorptionsspektren deutlich voneinander unterschieden sind. Gegenüber den entsprechenden Bandenmaxima des Spektrums des Chlorin-p_6-trimethylesters sind die Rotbande des Pseudochlorin-p_6-trimethylesters um 6 mμ, Bande Ia um 5 mμ, Bande II um 2 mμ nach Blau verschoben, während Banden III sich an gleicher Stelle befinden und Bande IV um 1·5 mμ nach Rot verschoben ist.

Wir haben nun die Absorption der beiden zugehörigen Dioxykörper untersucht und festgestellt, daß deren Absorptionsspektren ebenfalls deutlich verschieden sind. Die Verschiebung der Bandenmaxima des Absorptionsspektrums des Dioxy-pseudochlorin-p_6-trimethylesters gegenüber den entsprechenden des Spektrums des Dioxy-chlorin-p_6-trimethylesters ist sowohl hinsichtlich der Richtung wie auch der Größe der Beträge ganz ähnlich der, welche beim Vergleich der jeweils entsprechenden der Absorptionsspektren der nicht oxy-

[1]) Fischer, H. und Lautsch, W., loc. cit., S. 264. [2]) Z. physik. Chem. (A) 177 (1936) 174; siehe auch Fig. 4, S. 173.

dierten Körper zu beobachten ist, und zwar ist die Rotbande um 5·5 mμ, Bande Ia um 2 mμ, Bande II um 3 mμ nach Blau verschoben, während Banden III sich auch hier wieder an gleicher Stelle befinden und Bande IV um 3 mμ nach Rot verschoben ist. Die molaren Extinktionskoeffizienten der entsprechenden Bandenmaxima der Absorptionsspektren der beiden Dioxy-chlorine sind nahezu gleich (Fig. 2).

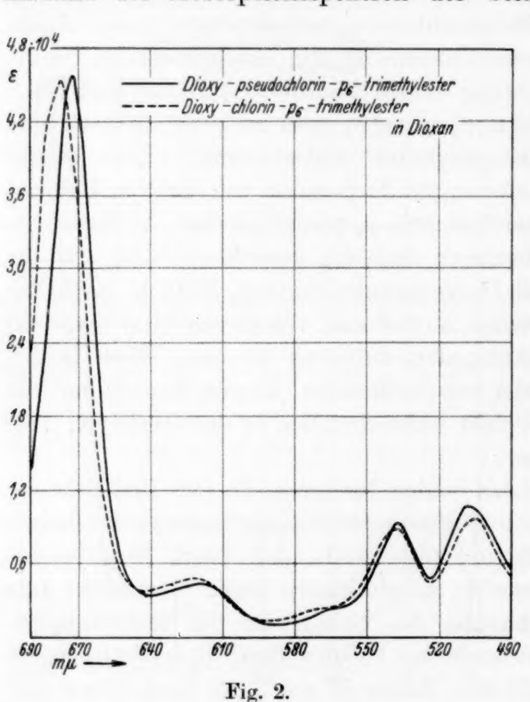


Fig. 2.

Die gleichartige Absorptionsverschiebung der Spektren dieser isomeren Chlorine einerseits und isomeren Dioxy-chlorine andererseits zeigt, daß beim Dioxy-chlorin-p_6 und Dioxy-pseudochlorin-p_6 wahrscheinlich die gleichen sterischen Verhältnisse bestehen wie beim entsprechenden Chlorin-p_6 und Pseudochlorin-p_6 und diese ebenfalls keine optischen Antipoden darstellen.

In der Porphyrinreihe wurden von H. Fischer, B. Walach und P. Halbig[1]) schon vor längerer Zeit erstmalig durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in konz. Schwefelsäure Dioxy-porphyrine erhalten, welche gegenüber den zugrunde liegenden nicht oxydierten Porphyrinen ein sehr verändertes Spektrum zeigen. Vor allem ist die Rotbande dieser Körper sehr erhöht, was den Spektren bei visueller Betrachtung einen dem „Chlorintyp" ähnlichen Charakter gibt. Möglicherweise könnte die Oxydation nach H. Fischer, H. Gebhardt und A. Rothhaas[2]) so erfolgt sein, daß in 5, 6-Stellung des

[1]) Fischer, H., Walach, B. und Halbig, P., Liebigs Ann. Chem. **452** (1929) 268. [2]) Fischer, H., Gebhardt, H. und Rothhaas, A., Liebigs Ann. Chem. **482** (1930) 5.

Porphinsystems zwei *OH*-Gruppen eingetreten sind unter Bildung von Dioxy-chlorinen in ähnlicher Weise wie z. B. in vielen Fällen die Reduktion von Porphyrinen mit Natriumäthylat im Druckrohr in 5,6-Stellung des Porphinsystems erfolgt, wobei bekanntlich Meso-chlorine entstehen[1]), welche in allen Eigenschaften mit den entsprechenden analytischen Meso-chlorinen identisch sind und deren Spektren wir ebenfalls vor längerer Zeit untersucht und als identisch mit denselben der entsprechenden analytischen Körper festgestellt haben[2]). Spektroskopisch müßten diese Dioxy-porphyrine dann mit den Dioxy-chlorinen identisch sein, sie müßten vor allem Absorptionsspektren mit „Chlorintyp" besitzen. Aus chemischen Gründen wurde jedoch von H. Fischer, H. Gebhardt und A. Rothhaas noch eine andere Möglichkeit diskutiert, nämlich die, daß die Oxydation an den die vier Pyrrolkerne verbindenden Methinbrücken erfolgt ist, da verschiedene Reaktionen dieser Dioxyporphyrine nicht mit denen der Chlorine übereinstimmen.

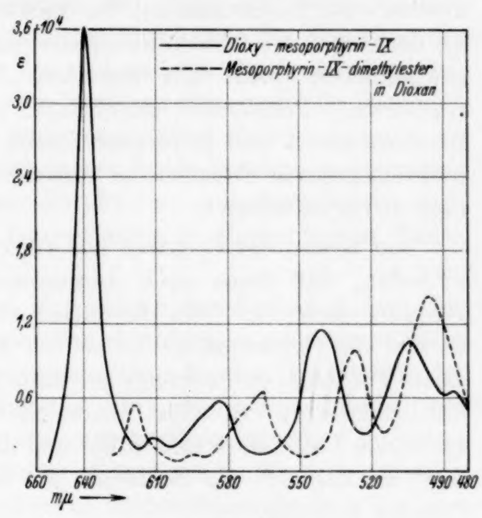


Fig. 3.

Zur Klärung der Verhältnisse haben wir nun die Lichtabsorption des Dioxy-mesoporphyrins, welches so durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in konz. Schwefelsäure gebildet wird[3]), näher untersucht. Die Absorptionskurve zeigt noch ganz ausgesprochenen Porphyrintyp. Die Bandenmaxima sind gegenüber denen des Mesoporphyrins stark nach **Rot** verschoben, und zwar Bande I um 20 mμ, Bande Ia um 18 mμ, Bande II um 17 mμ, Bande III um 14 mμ und Bande IV um 8 mμ. Es ist außerdem noch eine kleine Bande hinzugekommen bei 486 mμ, welche wir in der Tabelle 1 als Bande IVa bezeichnet

[1]) Fischer, H. und Helberger, J. H., Liebigs Ann. Chem. **471** (1929) 285.
[2]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 124. [3]) Fischer, H., Gebhardt, H. und Rothhaas, A., Liebigs Ann. Chem. **482** (1930) 13.

haben. Sehr verschieden sind auch die molaren Extinktionskoeffizienten der Bandenmaxima. Bande I hat sich stark erhöht, und zwar um $2{\cdot}910 \cdot 10^4$, Bande III um einen geringen Betrag ($0{\cdot}110 \cdot 10^4$), Bande II und Bande IV haben sich dagegen erniedrigt, vor allem Bande IV um $0{\cdot}409 \cdot 10^4$ (Fig. 3).

Trotz der starken Rotverschiebung der Bandenmaxima und teilweise großer Veränderung der Intensitäten der Banden ist das Spektrum des Dioxy-mesoporphyrins noch ein typisches Porphyrinspektrum. Dies geht vor allem daraus hervor, daß die Frequenzabstände der Bandenmaxima des Spektrums fast die gleichen sind wie die derjenigen des Absorptionsspektrums des Mesoporphyrins und der gewöhnlichen (nicht mit besonders chromophoren Gruppen substituierten) Porphyrine überhaupt. Die Frequenzabstände der Bandenmaxima sind ja in allen diesen Porphyrinspektren trotz verschiedenartigster Substitution nahezu gleich und ganz charakteristisch für dieselben[1]).

Auf Grund der Spektren der Dioxy-porphyrine ist zunächst zu schließen, daß diese noch ausgesprochene Porphyrine sind, das Porphinsystem durch die Oxydation nicht direkt verändert worden ist und die Oxydation nicht an den 5,6-Stellungen des Kernes III dieses Porphinsystems erfolgt ist. Eine Ähnlichkeit mit den Spektren mit „Chlorintyp" ist nicht festzustellen, höchstens insofern als sich die Bande I sehr stark erhöht hat und deren Maximum an einer Stelle liegt, an der sich die Rotbande der Absorptionsspektren mancher Chlorine befindet.

Interessanterweise besteht eine wenn auch entfernte Ähnlichkeit mit den Spektren der Mono- bzw. Diimido-porphyrine. Durch den

[1]) Die Frequenzabstände der Bandenmaxima des Spektrums des Mesoporphyrin-dimethylesters sind: Bande I bis II 1508 cm^{-1}, Bande II bis III 1302 cm^{-1} und Bande III bis IV 1222 cm^{-1}, die des Spektrums des Dioxy-mesoporphyrins: Bande I bis II 1497 cm^{-1}, Bande II bis III 1327 cm^{-1} und Bande III bis IV 1390 cm^{-1}. Das stärkere Abweichen von der Übereinstimmung der Abstände der Banden III bis IV bei den Porphyrinspektren im Spektrum des Dioxy-mesoporphyrins ist erklärlich durch die Anwesenheit einer zweiten Bande IVa. Aus dieser guten Übereinstimmung der Frequenzabstände der Bandenmaxima ist weiter zu ersehen, daß die Körper rein sind, d. h. nicht „verunreinigt" mit Dioxy-chlorin. Man könnte sich vorstellen, daß bei der Oxydation von Porphyrinen teilweise Dioxy-porphyrine und Dioxy-chlorine entstehen, was sich in der Analyse nicht besonders ausdrücken würde, da diese sich so nur um zwei Wasserstoffe in ihrer Bruttoformel unterscheiden.

Einfluß der in den Imido-porphyrinen vorhandenen $C=N$-Gruppen wird ebenfalls eine starke Erhöhung der Rotbande hervorgerufen und eine etwas weniger starke der Bande III[1]). Jedoch sind die Spektren der Monoimido-porphyrine durch eine Blauverschiebung bzw. die der Diimido-porphyrine durch keine oder nur geringe Verschiebung der fraglichen Bandenmaxima gegenüber denen der Spektren der zugrunde liegenden Porphyrine ausgezeichnet. Bande IV ist ebenfalls stark erniedrigt und außerdem in manchen Fällen verwaschen. Der Unterschied zwischen den Spektren der Mono- bzw. Diimido-porphyrine und denjenigen der Dioxy-porphyrine besteht darin, daß bei den Spektren der Dioxy-porphyrine die Erhöhung der Bande III wesentlich geringer ist, und daß die Bandenmaxima derselben gegenüber denjenigen der Spektren der zugrunde liegenden nicht oxydierten Porphyrine eine viel größere Rotverschiebung erfahren haben wie die der Spektren der Imido-porphyrine gegenüber denjenigen der entsprechenden Porphyrine. Die Ursache der auftretenden optischen Effekte ist natürlich in diesen beiden Fällen verschieden.

Ganz allgemein tritt eine Erhöhung der Rotbande der Porphyrinspektren auf, wenn irgendeine chromophore oder chromophor wirkende Gruppe in das 16atomige Grundgerüst des Porphyrinsystems eingetreten ist oder sich eine oder mehrere derartige Gruppen an einer bzw. mehreren Methinbrücken dieses Systems befinden, wie wir bereits an verschiedenen Beispielen z. B. beim Absorptionsspektrum des Rhodoporphyrin-γ-carbonsäureanhydrids[2]) zeigen konnten und was weiter unten noch am Beispiel der Absorptionsspektren der „künstlichen Rhodine" ersichtlich ist. Es ist daher anzunehmen, daß bei der Oxydation der Porphyrine mit Wasserstoffsuperoxyd in konz. Schwefelsäure dieselbe an den Methinbrücken stattfindet.

Die große Veränderung der Spektren der Porphyrine durch den Einfluß solcher negativen Substituenten wie OH-Gruppen, welche wie gezeigt in einer sehr großen Rotverschiebung der Bandenmaxima und Erhöhung der Rotbande I der Spektren der Dioxyporphyrine gegenüber denselben der entsprechenden Porphyrine beruht, ist bemerkenswert. Ein derartiger Effekt könnte ähnlich wie

1) Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 420. 2) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 122, Fig. 20.

die Verschiebung der selektiven Absorption des Benzols durch den Einfluß einer *OH*-Gruppe (Phenol) nach Rot erklärt werden. F. W. KLINGSTEDT[1]) stellte fest, daß durch Substitution eines Wasserstoffatoms im Benzolkern durch die *OH*-Gruppe die Rotverschiebung mehr als doppelt so groß ist wie die verschiebende Wirkung einer Methylgruppe. Gleichzeitig findet eine Erhöhung der Intensität der Absorption statt. Die Anzahl der Teilbanden des Benzolspektrums nimmt durch den Einfluß der polaren *OH*-Gruppe ab.

Es besteht also in gewissem Sinne eine Parallelität zwischen der spektralen Veränderung, welche durch Einführung einer *OH*-Gruppe an den Benzolkern hervorgerufen wird und der, die von derselben Gruppe am Porphinsystem bewirkt wird mit der Ausnahme, daß durch Einführen von *OH*-Gruppen an das 16atomige Ringsystem die Anzahl der Banden nicht nur gleich bleibt, sondern sogar um eine kleine Bande im Blau vermehrt wird und die gute Ausprägung der Banden erhalten bleibt.

Wir haben bereits früher festgestellt, daß durch Substitution der Wasserstoffatome in den β-Stellungen des Porphinsystems (ausgehend von dem Absorptionsspektrum des Porphins) mit Methylgruppen Rotverschiebung der Bandenmaxima hervorgerufen wird[2]), ähnlich wie bei der Einführung von Methylgruppen ins Benzol. Das gleiche konnten wir zeigen, wenn bei nicht mit chromophoren Gruppen substituierten Porphyrinen an einer Methinbrücke des Porphinsystems (also am inneren 16atomigen Ringsystem) eine Methylgruppe eingeführt wird, z. B. Pyrroporphyrin, γ-Phylloporphyrin[3]). Es tritt hier nicht nur Rotverschiebung der Bandenmaxima des Spektrums ein, vielmehr wird auch der Typ des Spektrums verändert („Phyllotyp"). Ein noch größerer Effekt wird nun erzielt, wenn man an eine weitere Methinbrücke eines solchen Porphyrins, und zwar gegenüberliegend (α, γ) eine zweite Methylgruppe einführt. Die Bandenmaxima der Spektren dieser Körper (z. B. α, γ-Dimethyldeuteroaetioporphyrin)[4]) sind gegenüber denen der Absorptionsspektren der Mono-meso mit einer Methylgruppe substituierten Porphyrinen noch weiter nach Rot verschoben.

---

[1]) KLINGSTEDT, F. W., Über die ultravioletten Absorptionsspektren einiger Mono- und Biderivate des Benzols. Akademische Abhandlung, Akademie Abo 1923. Siehe auch: HENRI, V., Etudes de Photochimie. Paris 1919. [2]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 412. [3]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1936) 85. [4]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 416.

Betrachtet man diese Rotverschiebung, welche durch Einführung einmal einer, dann einer zweiten Methylgruppe am 16atomigen Ringsystem (Methinbrücken) hervorgerufen wird bei der Annahme, daß die dieses Ringsystem umgebenden Gruppen bei beiden entsprechenden Mono- bzw. di-meso-methyl-Derivaten in ihrer Wirkung gleich und ohne Einfluß sind[1]), so wäre bei der Voraussetzung, daß auch die fraglichen Substituenten sich nicht beeinflussen, Additivität der Absorptionsverschiebung zu erwarten. Das ist in erster Näherung in ähnlicher Weise der Fall[2]) wie dies bei der Substitution von Wasserstoffatomen des Benzols durch Methylgruppen vom Mono- zum *p*-Biderivat (Benzol-Toluol-*p*-Xylol) festgestellt worden ist[3]). Wesentlich schlechter ist diese „Additivität" erfüllt bei den *m*-Biderivaten, überhaupt nicht bei den *o*-Biderivaten des Benzols. Die hier gefundenen Beträge sind erheblich niederer als die bei Additivität der Einzelverschiebungen geforderten. Es wäre von Interesse zu sehen, ob diese Tatsache auch bei den Spektren der an den Methinbrücken substituierten Porphyrine festzustellen ist. Angenäherte Additivität ergab sich wie erwähnt bei den Spektren der α, γ — also gegenüberliegend an den Methinbrücken mit Methyl — substituierten Porphyrinen, die formal den *p*-Biderivaten des Benzols zu vergleichen wären. Nach erwähntem Befund in der Benzolreihe, der auch für die α, γ-Dimethyl-substituierten Porphyrine gilt, sollten dann die Spektren der z. B. α, β — also nebeneinanderliegend an den Methinbrücken mit Methyl — substituierten Porphyrine[4]) wesentlich geringer nach Rot verschoben sein, als es die „Additivität" erfordern würde. Derartige Derivate sind aber noch nicht bekannt.

Außerdem ist festzustellen, daß bei den Porphyrinen die Rotverschiebung der Bandenmaxima durch den Einfluß einer *OH*-Gruppe

[1]) Das darf bei den nicht mit chromophoren Gruppen substituierten Porphyrinen angenommen werden, da deren Spektren nahezu gleiche Bandenlage haben. [2]) Für die Rotverschiebung der Bandenmaxima des γ-substituierten Porphyrins (eine Methylgruppe) ergeben sich folgende Werte: Bande I 180 cm^{-1}, Bande II 231 cm^{-1}, Bande III 231 cm^{-1} und Bande IV 241 cm^{-1}; für α, γ-Substitution (zwei Methylgruppen): Bande I 410 cm^{-1}, Bande II 460 cm^{-1}, Bande III 386 cm^{-1} und Bande IV 478 cm^{-1}. Berechnete Rotverschiebung durch Addition der Einzelverschiebung: Bande I 360 cm^{-1}, Bande II 462 cm^{-1}, Bande III 462 cm^{-1} und Bande IV 482 cm^{-1}. Über die Regelmäßigkeiten der Frequenzverschiebungen bei den verschiedenen Substitutionen in der Porphyrinreihe werden wir demnächst allgemein ausführlich berichten. [3]) Wolf, K. L. und Herold, W., Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 209. [4]) Bezüglich der Strukturformel des Porphinsystems siehe Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 429, Fig. 8.

(Monoxy-porphyrine) bedeutend größer ist als die durch den Einfluß einer Methylgruppe am 16atomigen Ringsystem, wieder in Übereinstimmung mit der bei der Substitution am Benzol mit derartigen Gruppen von F. W. KLINGSTEDT[1]) festgestellten spektralen Veränderung.

Es zeigt sich demnach, daß bei Substitution am 16atomigen Porphinringsystem sich ähnliche Regelmäßigkeiten beobachten lassen wie am aromatischen System des Benzols, wobei die grundlegende Verschiedenheit der spektralen Veränderung bei derartiger Substitution am Porphinsystem gegenüber der am Benzolkern, die darin besteht, daß sämtliche Banden der Absorptionsspektren der erwähnten Porphyrine erhalten bleiben, durch den doch anders gearteten aromatischen Charakter dieses Systems erklärlich ist. Immerhin ist es bemerkenswert, daß sich auch hier beim „aromatischen Porphinsystem" ähnliche Regelmäßigkeiten ergeben wie beim Benzol, für dessen Spektralverschiebungen bei verschiedenartiger Substitution von H. CONRAD-BILLROTH[2]) eine empirische Rechenregel aufgestellt wurde, die sich mit einigen Ergänzungen wiederum auf andere Ringsysteme wie Naphthalin- und Anthrazenderivate ausdehnen läßt[3]).

Es ist nun besonders auffallend, daß die Bandenmaxima des Absorptionsspektrums des Dioxy-mesoporphyrins nahezu an gleicher Stelle liegen wie die des Spektrums des Monoxy-mesoporphyrins, eine Erscheinung, die allgemein bei den bis jetzt bekannten Oxy-porphyrinen zu beobachten ist.

Die Rotverschiebung, die durch den Eintritt einer *OH*-Gruppe ins 16atomige Ringsystem des Porphinkerns hervorgerufen wird, ist also nahezu ebenso groß wie die bei Einführung von zwei *OH*-Gruppen.

Von F. W. KLINGSTEDT[4]) wurde allgemein festgestellt, daß bei Substitution von zwei Wasserstoffatomen des Benzols durch z. B. Methylgruppen oder *OH*-Gruppen die Rotverschiebung der Absorption am stärksten ist, wenn die beiden Substituenten in *p*-Stellung stehen, am geringsten, wenn diese sich in *o*-Stellung befinden[5]). Im Hinblick auf die Ähnlichkeit der bei der Einführung von Methylgruppen ins

---

[1]) KLINGSTEDT, loc. cit., S. 37. [2]) CONRAD-BILLROTH, H. u. a., Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 76; **20** (1933) 222; **25** (1934) 139; **33** (1936) 133. [3]) Es wird von Interesse sein, ob sich auch bei den Porphyrinen bei Substitution ähnliche Regeln aufstellen lassen. Weitere Messungen von dazu geeigneten und nötigen Porphyrinderivaten werden ausgeführt werden. [4]) KLINGSTEDT, F. W., loc. cit., S. 40. [5]) Loc. cit., S. 44.

Porphinsystem beobachteten spektralen Veränderung mit der des Benzols bei derartiger Substitution, wobei annähernd gleichartige „Additivität" der Absorptionsverschiebung festzustellen ist, könnte man schließen, daß bei den Dioxy-porphyrinen die beiden *OH*-Gruppen sich an nebeneinanderliegenden Methinbrücken befinden, also etwa γ, δ, da sich diese so in einer ganz rein formal der *m*-Stellung des Benzols entsprechenden unsymmetrischen Stellung befinden und sich dadurch der geringe Unterschied der Rotverschiebung der Bandenmaxima der Spektren der Monoxy-porphyrine gegenüber denen der Spektren der Dioxy-porphyrine erklären würde. Demnach müßten die Bandenmaxima der Spektren solcher Dioxy-porphyrine, welche die *OH*-Gruppe an den Methinbrücken α, γ tragen, relativ stark gegenüber den Spektren der Monoxy-prophyrine bzw. Porphyrine nach Rot verschoben sein. Derartige Porphyrine sind jedoch noch nicht bekannt.

Nach unserer Anschauung ist es dabei am wahrscheinlichsten, daß die beiden *OH*-Gruppen am γ- und δ-Kohlenstoffatom des Porphinsystems haften, da diese sich so in direkter Nachbarschaft des Kernes IV, welcher „Maleinimid-Struktur" besitzt, befinden. Dieser Kern besitzt vom Standpunkt der Elektronentheorie aus die geringste Stabilität im Porphinsystem, und es ist daraus verständlich, daß die Sauerstoffatome an den beiden, den Kern IV flankierenden $C=C$-Doppelbindungen zuerst angreifen. Durch diese unsymmetrische Stellung der beiden *OH*-Gruppen ist andererseits zu erklären, daß die Dioxy-porphyrine „instabil" sind und leicht in Monoxy-porphyrine übergehen. So konnte H. Fischer, H. Gebhardt und A. Rothhaas[1]) zeigen, daß schon beim Verestern, Kochen mit Hydroxylamin und vor allem über das Kupfersalz aus Dioxy-mesoporphyrin spontan unter Verlust eines Sauerstoffatoms Monoxy-mesoporphyrin gebildet wird.

Veränderungen der Lichtabsorption durch verschiedene Lösungsmittel sind schon lange bekannt[2]). Von H. Ley[3]) wurde bei Phenol ein hervorragender Einfluß des Lösungsmittels festgestellt, wenn man dessen Absorptionsspektrum in Hexan und Alkohol miteinander ver-

---

[1]) Fischer, H., Gebhardt, H. und Rothhaas, A., Liebigs Ann. Chem. **482** (1930) 13. [2]) Ley, Farbe und Konstitution organischer Verbindungen. S. 59. [3]) Ley, H., Z. wiss. Photogr. **18** (1918) 177. In Heptan und Methanol wurde die Absorption des Phenols von K. L. Wolf und W. Herold beschrieben (Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 224).

gleicht. Das Spektrum in letzterem Lösungsmittel besitzt im Gegensatz zu dem in Hexan keinerlei Bandenstruktur.

Es war von Interesse festzustellen, ob auch bei den Monoxy- und Dioxy-porphyrinen eine größere Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption besteht. Wir haben deshalb zunächst die Lösungsmittelabhängigkeit der Lichtabsorption des Monoxy- und Dioxy-mesoporphyrins näher untersucht und festgestellt, daß in den bis jetzt verwendeten organischen Lösungsmitteln[1]) die Spektren des Monoxy- sowie des Dioxy-mesoporphyrins den gleichen Typ und die gleiche Anzahl von Banden mit gleicher Intensitätsverteilung besitzen. Die Bandenmaxima der einzelnen Spektren in diesen verschiedenen Lösungsmitteln sind nur gering gegeneinander verschoben, ungefähr um gleiche Beträge wie allgemein die Spektren der gewöhnlichen Porphyrine in verschiedenen Lösungsmitteln. Wir haben bei diesen Derivaten bereits früher festgestellt, daß der Einfluß verschiedener organischer Lösungsmittel auf die Lichtabsorption gering ist[2]).

Andere Spektraltypen zeigen nun Monoxy- und Dioxy-mesoporphyrin in Eisessig und wässeriger Salzsäure. Während alle gewöhnlichen Porphyrine in Eisessig ein Spektrum mit besonderem Typ (vier Banden mit einer Hauptbande bei 552 mμ) besitzen[3]), zeigt das Dioxy-mesoporphyrin in Eisessig ein Spektrum mit fünf Banden und vollkommen anderer Intensitätsverteilung wie im Spektrum in organischen Lösungsmitteln oder wie im Spektrum des Mesoporphyrins in Eisessig. Schon rein äußerlich betrachtet ist die Lösung des Dioxy-mesoporphyrins in Eisessig blau.

Bemerkenswert ist, daß im Spektrum des Dioxy-mesoporphyrins in Eisessig sich alle Banden des Spektrums in neutralen Lösungsmitteln wiederfinden, mehr oder weniger verschoben, daß aber eine neue Bande bei 622 mμ in Erscheinung tritt, welche nun neben der

---

[1]) Benzol, Pyridin, Äther, Methanol, Chloroform und Dioxan. In gesättigten Kohlenwasserstoffen (Hexan usw.), in welchen nach F. W. KLINGSTEDT (C. R. Acad. Sci. Paris **174** (1922) 812) sich die Spektren des Benzols und Phenols denen in Dampfform nahe anschließen und die in diesen Lösungsmitteln deshalb als „normale Absorptionsspektren" bezeichnet werden und in welchen die Körper in erster Linie untereinander vergleichbar sind, sind die Porphyrine nicht löslich. [2]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 44. Auch die Fluorescenzspektren der Porphyrine in verschiedenen organischen Lösungsmitteln sind nur wenig verschieden. DHÉRÉ, CH. und BOIS, E., C. R. Acad. Sci. Paris **183** (1926) 321. STERN, A. und DEŽELIĆ, M., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 350, Tabelle 1. [3]) Wir werden darüber in anderem Zusammenhang berichten.

bei 643 mμ gelegenen, die sowohl im Spektrum in Dioxanlösung als auch in dem in Eisessig an gleicher Stelle und als stärkste Bande vorhanden ist, die intensivste darstellt. Die anderen Banden sind sehr verwaschen und teilweise schwach ausgeprägt[1]).

Es besteht hier eine gewisse Analogie zu den Spektren der „Photochlorine". Von H. Fischer und W. Fröwis[2]) wurde festgestellt, daß Koproporphyrin in ammoniakalischer Lösung, welche mit Essigsäure neutralisiert wurde, im Sonnenlicht nach längerer Zeit sich verändert. Die Lösung wird bräunlich trüb und es entsteht neben dem zu Beginn vorhandenen Mischspektrum eine weitere Rotbande („Chlorinbande"). Diese Rotbande liegt nun ebenfalls bei etwa 644 mμ. Die anderen Banden werden im Verlaufe weiterer Belichtung verwaschener, bis schließlich die Rotbande allein übrig bleibt. Bei weiterer Belichtung bleicht die Porphyrinlösung vollständig aus.

Bei diesem photochemischen Prozeß ist also zu beobachten, daß diese Rotbande bei 644 mμ neben den anderen Porphyrinbanden entsteht. Das Entstehen dieser zweiten Rotbande neben den Banden des normalen Porphyrinspektrums ist schon öfters beobachtet worden, wenn man Porphyrinpräparate längere Zeit lagert oder in Lösung stehen läßt[3]).

Da nun das während des Belichtungsprozesses auftretende Spektrum hinsichtlich Bandenlage und Intensitätsverteilung größte Ähnlichkeit mit dem der Dioxy- bzw. Monoxy-porphyrine in Eisessig besitzt, glauben wir annehmen zu können, daß, da es sich bei dem photochemischen Vorgang sicherlich um eine Photooxydation handelt, diese ebenfalls über die Stufe der Dioxy-porphyrine verläuft und demnach die Oxydation zuerst an einer Methinbrücke angreift. Wir werden über die bei der photochemischen Veränderung der Porphyrine auftretenden optischen Effekte demnächst ausführlicher berichten.

In wässeriger Salzsäure zeigen die Porphyrine ein Spektrum mit zwei Banden, welches für salzsaure Porphyrine ganz charakteristisch

---

1) Das Spektrum besteht aus folgenden Bandenmaxima: **642** mμ, **622** mμ (605 mμ), 573 mμ, 543 mμ und 510 mμ. Wir werden darüber demnächst ausführlicher berichten.

2) Fischer, H. und Fröwis, W., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **195** (1930) 73.

3) Zweifellos tritt auch hier unter Einwirkung von Licht Oxydation ein. Bemerkenswert ist in dieser Hinsicht auch, daß die Triozonide bzw. Diozonide der Porphyrine ebenfalls Spektren besitzen, welche eine sehr starke Rotbande bei etwa 645 bis 649 mμ besitzen. Fischer, H. und Deželić, M., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **222** (1933) 270.

ist[1]). Die Dioxy-porphyrine sind in salzsaurer Lösung moosgrün gefärbt und haben ein vollkommen anderes Spektrum als die Porphyrine in diesem Lösungsmittel. Das Spektrum des Dioxy-mesoporphyrins in konz. Salzsäure besitzt drei Banden, deren Maxima bei 643 mμ, 613 mμ und 588 mμ liegen. Die Bande bei 643 mμ ist außerordentlich intensiv, die beiden anderen Banden sehr verwaschen und schwach.

Es ist festzustellen, daß die Banden des Spektrums in salzsaurer Lösung nahezu an gleicher Stelle liegen wie die Banden des Spektrums in neutralen, organischen Lösungsmitteln, z. B. Dioxan (640 mμ, 612 mμ und 584 mμ). Die zwei weiteren Banden des Spektrums in neutralem Medium sind im Spektrum in Salzsäure nicht mehr vorhanden.

Die spektrale Veränderung beim Übergang von Dioxy-porphyrinen in salzsaure Dioxy-porphyrine ist nun in gewisser Beziehung ähnlich der, welche beim Übergang von Chlorinen zu salzsauren Chlorinen zu beobachten ist. Die Spektren der Chlorine in wässeriger Salzsäure haben wir bereits untersucht[2]). Sie besitzen vier Banden, von denen die im Rot gelegene die intensivste ist, während die anderen Banden nieder und flach sind. Die Spektren der Dioxy-porphyrine in Salzsäure sind demnach den Spektren der Chlorine in Salzsäure dem Typ nach ähnlich. Beim Vergleich der Spektren der Chlorine in organischen Lösungsmitteln, mit denen derselben in Salzsäure, ergibt sich ebenfalls das gleiche Bild wie bei dem Vergleich der Dioxy-porphyrine in diesen beiden Lösungsmitteln. Auch hier liegen die Bandenmaxima der Spektren in salzsaurer Lösung nahe an gleicher Stelle der Banden derselben im neutralen Medium[3]) mit dem Unterschied, daß hier vier Banden vorhanden sind, während die Dioxy-porphyrine in wässeriger Salzsäure, wie erwähnt, nur drei Banden besitzen.

Die große Verschiedenheit der Spektren des Dioxy-mesoporphyrins in den verschiedenen sauren Medien (Salzsäure und Eisessig) gegenüber denen der Porphyrine in diesen sauren Lösungsmitteln ist besonders bemerkenswert und ein Ausdruck dafür, daß der basische Charakter des Porphyrinkomplexes sich durch den Eintritt der

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 349, Fig. 3. [2]) Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 179. [3]) So liegen die ersten vier Banden des Spektrums des Meso-pyrrochlorins in Dioxan bei: 640 mμ, 588 mμ und 518 mμ, während die vier Banden des Spektrums des Meso-pyrrochlorins in Salzsäure bei: 634 mμ, 590 mμ, 538 mμ und 520 mμ liegen. In beiden Spektren ist die Rotbande die intensivste.

OH-Gruppen wesentlich geändert hat. Dies geht schon daraus hervor, daß die Salzsäurezahl des Dioxy-mesoporphyrins (14·5) gegenüber derjenigen des Meso-porphyrins außerordentlich erhöht ist[1]). Auch bei dem Vergleich der Spektren der Dioxy-chlorine mit denen der Chlorine in Salzsäure ist große Verschiedenheit festzustellen. Die Spektren der Dioxy-chlorine in Salzsäure sind sehr stark nach Rot verschoben und in der Bandenintensität verschieden gegenüber den entsprechenden der nicht oxydierten Derivate, in Übereinstimmung mit der starken Erhöhung der Salzsäurezahl der Dioxy-chlorine gegenüber der der Chlorine. Auf diese Spektren werden wir noch ausführlicher zurückkommen.

Um die Veränderung der Lichtabsorption der Porphyrine bei Anwesenheit einer Carbonylgruppe am γ-Kohlenstoffatom des Porphinsystems noch näher zu kennzeichnen, haben wir die Absorption eines sogenannten künstlichen Rhodins untersucht. Derartige künstliche Rhodine wurden zuerst von H. Fischer, A. Treibs und J. H. Helberger[2]) durch Behandlung von Porphyrinpropionsäuren mit Oleum erhalten. So entsteht z. B. aus Mesoporphyrin-dimethylester Mesorhodin[3]), indem eine Propionsäure des Mesoporphyrins mit dem Wasserstoffatom der γ-Methinbrücke unter Austritt von Wasser einen isocyclischen 6-Ring bildet, dergestalt, daß sich die Carbonylgruppe in direkter Nachbarschaft zum γ-Kohlenstoffatom des 16atomigen Porphinringsystems befindet[4]).

Die Lichtabsorption des Mesoporphyrins wird durch diese durch Ringbildung am γ-Kohlenstoffatom sich nun im Mesorhodin befindende Carbonylgruppe wesentlich verändert. Vergleicht man das Absorptionsspektrum des Mesorhodin-monomethylesters mit dem des Mesoporphyrin-dimethylesters, so zeigt sich, daß die Bandenmaxima des Absorptionsspektrums des Mesorhodins nach Rot verlagert sind, und zwar Bande I um 12 mμ, Bande II um 15 mμ, Bande III um 17 mμ und Bande IV um 12 mμ. Der molare Extinktionskoeffizient der Bande I hat sich um $0{\cdot}350 \cdot 10^4$ erhöht, die anderen sämtlich erniedrigt. Die Intensitätsverteilung ist so, daß nun im vierbandigen

---

[1]) Es ist zu bemerken, daß eine ähnliche starke Erhöhung der Salzsäurezahl zu beobachten ist beim Vergleich derjenigen der Porphyrine mit der der entsprechenden Imido-porphyrine bzw. Chlorine. [2]) Fischer, H., Treibs, A. und Helberger, J. H., Liebigs Ann. Chem. **466** (1928) 243. [3]) Fischer, H. und Ebersberger, J., Liebigs Ann. Chem. **509** (1934) 19. [4]) Bezüglich der Strukturformel des Mesorhodins siehe: loc. cit., S. 20.

Spektrum die Bande I und Bande IV die höchsten sind, wodurch bei visueller Betrachtung der Eindruck eines dem ,,Rhodintyp" ähnlichen Spektraltyps entsteht. Das Spektrum stellt aber natürlich noch ein ausgesprochenes Porphyrinspektrum dar (Fig. 4).

Durch den Einfluß der Carbonylgruppe am γ-Kohlenstoffatom wird also wieder die Bande I erhöht, wenn auch hier nur relativ gering. Die Bandenmaxima werden nach Rot verschoben, und es ist bemerkenswert, daß sich die Bande III des Absorptionsspektrums am weitesten nach Rot verlagert. Dies ist allgemein bei der Veränderung der Spektren durch den Einfluß von Carbonylgruppen der Fall, wie wir des öfteren zeigen konnten[1]). Bei der Einführung von Carbonylgruppen direkt an einem Kern des Porphinsystems, also in β-Stellungen, wird eine vollkommene Änderung des Spektraltyps

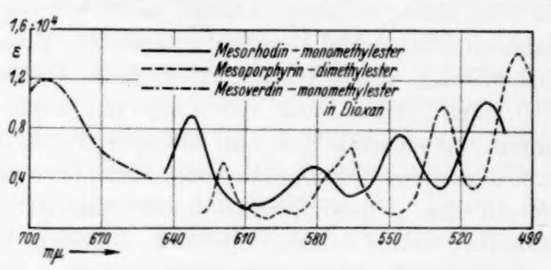


Fig. 4.

hervorgerufen. Körper mit solchen Gruppen haben Absorptionsspektren mit ,,Rhodotyp", gleichgültig, ob sich diese noch in einem isocyclischen Ring (Phaeoporphyrin-a_5) oder in offener Kette befindet (Acetyl-pyrroporphyrin). Wir haben diesen Effekt darauf zurückgeführt, daß die Carbonylgruppe so am gekreuzt konjugierten System eines Pyrroleninkernes haftet[2]). Die Absorptionskurve des Mesorhodins besitzt nun in keiner Weise ,,Rhodotyp", und dies ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit unserer Anschauungen.

Aus der verschiedenartigen Veränderung der Spektren bei Einführung einer Carbonylgruppe, je nachdem ob diese in direkter Konjugation zu einem Kern des Porphinsystems steht oder an der γ-Methinbrücke haftet, kann man auf spektroskopischem Wege nun entscheiden, ob die im isocyclischen Ring befindliche Carbonylgruppe

[1]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 405; **177** (1936) 40. [2]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 429.

dem Kern des Porphinsystems oder dem γ-Kohlenstoffatom, d. h. dem 16atomigen Ringsystem desselben benachbart liegt.

Aus den künstlichen Rhodinen entstehen beim Behandeln mit Säuren oder Alkali die Verdine, wie H. FISCHER und A. TREIBS zeigten[1]). Diese sind in ihrer Struktur noch nicht aufgeklärt. Der Analyse nach zu schließen, sind sie mit den Rhodinen isomer und haben ein Absorptionsspektrum mit nur einer einzigen Bande, welche weit im Rot liegt. Wir haben das Absorptionsspektrum des so aus Mesorhodin entstehenden Mesoverdins quantitativ gemessen. Im Sichtbaren ist nur eine einzige Bande zu beobachten, und zwar bei 695 mμ. Es ist bemerkenswert, daß der molare Extinktionskoeffizient dieser Bande relativ sehr nieder ist (Fig. 4). Der Porphintyp des Spektrums des zugrunde liegenden Rhodins ist also vollkommen verschwunden, was darauf hindeutet, daß die Kernstruktur in diesen Verdinen sich weitgehend geändert hat. Die Konjugation des 16atomigen Porphinringsystems muß eine Unterbrechung erfahren haben[2]), sei dies durch Umlagerung einiger Atomgruppen oder durch Abspaltung derselben. Letzteres würde nicht mit der Isomerie der Verdine mit den Rhodinen übereinstimmen.

Besonders eindeutig geht die Veränderung des Porphinsystems daraus hervor, daß, wie wir fanden, die Verdine nicht fluorescieren, weder in festem Zustand noch in Lösung. Die Fluorescenzfähigkeit ist aber eine besonders charakteristische Eigenschaft des Porphin- sowie Chlorinsystems, und deren Beziehung zur Konstitution derselben haben wir ja bereits eingehend behandelt[3]). Es ist bis jetzt kein Porphyrin oder Chlorin bekannt, welches nicht fluoresciert; ebenso kein Lösungsmittel, in welchem diese Fluorescenz ausgelöscht würde.

Überraschend war es, daß nach etwa 2 bis 3 Monate langem Stehen, die Dioxanlösung des Mesoverdins wieder prächtig fluorescierte[4]). Dies deutete darauf hin, daß das Porphinsystem sich teil-

---

[1]) FISCHER, H. und TREIBS, A., Liebigs Ann. Chem. **466** (1928) 240. FISCHER, H., TREIBS, A. und HELBERGER, J. H., Liebigs Ann. Chem. **466** (1928) 243. [2]) Dies wurde bereits von H. FISCHER, A. TREIBS und H. J. HELBERGER (Liebigs Ann. Chem. **466** (1928) 248) angenommen. [3]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 38; **176** (1936) 209. [4]) Die Lösung wurde im Halbdunkel unter Luftabschluß aufbewahrt. Die Lösungen der Chlorine und Porphyrine in Dioxan sind sehr stabil und werden erst nach langem Stehen und dann nur gering oxydativ verändert. Ebenso sind diese sehr lichtbeständig. In festem Zustand aufbewahrt, veränderte sich während der 2 bis 3 Monate das Mesoverdin nicht. Frisch daraus bereitete Dioxanlösungen fluorescieren nicht.

weise wieder zurückgebildet hatte. Die spektroskopische Untersuchung, welche bis jetzt nur visuell vorgenommen wurde, zeigte, daß tatsächlich, wenn auch schwach ausgeprägt, ein Porphyrinspektrum vorhanden ist, und zwar liegt die Rotbande I desselben bei etwa 634 mμ, Bande II bei 579 mμ und Bande III bei 544 mμ. Bande IV konnte nicht bestimmt werden, da die Endabsorption des Mesoverdins diese teilweise überlagert. Die Banden sind nur schwach ausgeprägt, so daß deren Lage nicht sehr genau bestimmt werden konnte. Die Bandenmaxima des Spektrums des Mesorhodins sind genau bekannt (siehe Tabelle 1) und liegen in Dioxan bei 632 mμ, 582 mμ und 545 mμ. Es ist sehr wahrscheinlich anzunehmen, daß es sich bei dem durch Stehen der Dioxanlösung des Mesoverdins entstandenen Porphyrin um Mesorhodin handelt. Dafür spricht vor allem die Lage der Rotbande bei 634 mμ.

Bei Annahme von Isomerie[1]) zwischen Mesoverdin und Mesorhodin ergibt sich daraus, daß durch längeres Stehen in Lösung sich ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden Formen einstellt, das sehr nach Richtung Mesoverdin verschoben ist. Dies geht aus der geringen Intensität des Spektrums des Mesorhodins in dieser Lösung hervor. Daß diese Lösung trotzdem schon so prächtig fluoresciert, ist verständlich, da die geringsten Spuren von Porphyrin sich bereits durch sehr gute Fluorescenz erkenntlich machen. Die Einstellung dieses Gleichgewichts ist an der Fluorescenz der Lösung zu erkennen. Mit der Bestimmung der Fluorescenzspektren dieser Körper und der Ultraviolettabsorption der Verdine sind wir beschäftigt.

---

[1]) Diese folgt aus der Übereinstimmung der Analysendaten der beiden Derivate (loc. cit.). Andernfalls könnte angenommen werden, daß aus Mesoverdin durch Oxydation in Dioxanlösung Mesorhodin entsteht, daß also Mesoverdin ein Reduktionsprodukt des Mesorhodins sei, was unwahrscheinlich ist.

München, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Racemisierungsversuche an schwer racemisierbaren Stoffen im Gaszustand.

Von

Ulrich von Weber.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 12. 5. 37.)

Die Umlagerung optisch aktiver Kohlenstoffverbindungen in ihre optische Gegenform (Racemisierung) wird meistens auf spezielle chemische Reaktionsmöglichkeiten, wie etwa Valenzisomerie durch Enolisierung, zurückgeführt. Es war zu untersuchen, in welchen Grenzen auch der allgemeine Mechanismus der Racemisierung, allein durch räumliche Schwingungen der vier Liganden, statt hat. Deshalb wurden zwei Verbindungen, die als thermisch sehr beständig und eines speziellen Umlagerungsmechanismus unfähig anzusehen waren, *d*-Amylalkohol und *d*-3-Methyl-hexan, im Gaszustand bei etwa 0·5 Atm. Druck auf ihre Racemisierungsfähigkeit geprüft. Dabei war hohe Temperatur anzustreben, heterogene Racemisierungskatalyse und konkurrierende Reaktionen waren tunlichst zu vermeiden; deshalb wurde im geschlossenen Quarzgefäß gearbeitet, an das eine Mikroküvette zur Messung des Drehvermögens angeschmolzen war und das ein modifiziertes Quarzspiralmanometer zur Messung des Druckes enthielt, um den Beginn von Zersetzungsreaktionen feststellen zu können.

Racemisierung der gasförmigen Stoffe trat nicht ein, selbst bei Temperaturen, die bereits deutlich Zersetzung hervorrufen. Beim *d*-3-Methylhexan muß die Geschwindigkeitskonstante der Racemisierung bei 420° C kleiner als 10^{-4} sec^{-1} sein. Hieraus folgt für diese Reaktion, wenn die Aktivierungsenergie nicht außergewöhnlich groß ist, ein sehr kleiner Wert des Faktors A in der Arrheniusschen Geschwindigkeitsgleichung.

Für den Mechanismus der Racemisierung einer nach dem van 't Hoffschen Tetraedermodell aufgebauten optisch aktiven Kohlenstoffverbindung lassen sich einerseits allgemeine auf dieses Modell bezogene Vorstellungen machen, andererseits spezielle Vorstellungen, die sich auf die chemische Natur der einzelnen Gruppen am Asymmetriezentrum gründen. Im Sinne einer allgemeinen Erklärung hat vor langer Zeit A. Werner[1]) gezeigt, daß die thermischen Winkelschwingungen (nach Mecke „Deformationsschwingungen"), sobald ihre Amplitude groß genug wird, eine asymmetrische Konfiguration in einen symmetrischen Nicht-Gleichgewichtszustand und von da in die spiegelbildliche Form überführen können. Ganz all-

[1]) Werner, A., Lehrbuch der Stereochemie. Jena 1904. S. 49 f.

gemein muß auch an die Möglichkeit eines wellenmechanischen Racemisierungseffekts gedacht werden, wenn sich auch über ihn zur Zeit quantitativ noch nichts aussagen läßt[1]). In den meisten neueren chemischen Arbeiten wird ein solcher Vorgang als unwahrscheinlich betrachtet; eine Racemisierung gilt nur insoweit als aufgeklärt, als die Eigenart des Moleküls und der Versuchsbedingungen Annahmen gestattet, die sich auf spezielle chemische Möglichkeiten stützen, etwa auf ein Reaktionsgleichgewicht des optisch aktiven Stoffes mit ionisierten oder enolisierten Formen. Diesen Standpunkt hat z. B. W. Hückel zusammengefaßt und nachdrücklich vertreten[2]). Neuerdings haben H. Erlenmeyer und Mitarbeiter[3]) auf Grund einer experimentellen Untersuchung wieder die allgemeinen Racemisierungsmechanismen befürwortet; aber das untersuchte System — Mandelsäure + Deuteriumoxyd in flüssigem Zustand — erscheint wegen seiner vielfachen chemischen Reaktionsfähigkeit nicht frei von Verdacht auf noch andere als die von Erlenmeyer diskutierten Möglichkeiten. Die großen Unterschiede in der Racemisierungsgeschwindigkeit von Stoff zu Stoff legen gerade für leicht racemisierbare Körper spezielle Mechanismen nahe, die auch im Falle der Mandelsäure durch den Vergleich ihrer Derivate[4]) und in vielen ähnlichen Fällen sichergestellt sind. Tatsächlich ist aber die Frage, wie groß die thermische Beständigkeit der Tetraederkonfiguration in den organischen Verbindungen im allgemeinen Fall ist, noch nicht planmäßig untersucht worden und wurde deshalb auf Anregung von Prof. L. Ebert zum Gegenstand dieser Arbeit gemacht.

Für den allgemeinen Mechanismus ist es charakteristisch, daß er sich an den einfachsten und chemisch indifferentesten optisch aktiven Verbindungen beweisen lassen müßte, die keine Enolisierung oder ähnliche Vorgänge zulassen. Weiterhin sollte sowohl die Umlagerung durch Schwingungen wie auch der von der Wellenmechanik vorgesehene Vorgang eine monomolekulare Reaktion sein. Als solche kann sie einerseits durch Katalyse beschleunigt und entartet sein oder durch konkurrierende Reaktionen verdeckt werden; man muß

---

[1]) Hund, F., Z. Physik **43** (1927) 805. Leipziger Vorträge: Dipolmoment und chemische Struktur. 1929. S. 78. [2]) Hückel, W., Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, I. Leipzig 1931. S. 54f., S. 254f. Hückel, W. und Naab, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 2137. [3]) Erlenmeyer, H., Schenkel, H. und Epprecht, A., Helv. chim. Acta **19** (1936) 1053. [4]) McKenzie, Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925) 894.

deshalb unter Bedingungen arbeiten, die einer monomolekularen Reaktion günstig sind, und muß Katalyse nach Möglichkeit vermeiden. Andererseits kann die homogene Reaktion als solche nicht gehemmt sein; deshalb kann man aus negativen Versuchsergebnissen auf eine obere Grenze der Geschwindigkeit schließen, oder quantitativ: die möglichen Wertepaare der Konstanten A und E in der ARRHENIUSschen Gleichung $k = A \cdot e^{-E/RT}$ in Schranken einschließen. Hieraus folgen gewisse Anhaltspunkte für die Ursachen der experimentell gefundenen konfigurativen Stabilität.

Sowohl die Literaturangaben über „nichtracemisierbare" Stoffe wie auch Vorversuche zu dieser Arbeit an d-Amylalkohol und D_3-Menthen ließen erkennen, daß die Aussichten einer derartigen Racemisierung nur gering sind; d. h. bei einfach gebauten (einer Enolisierung oder ähnliches nicht fähigen Stoffen) scheint die erste Reaktion, die beim Erwärmen bei möglichst geringfügigen katalytischen Einflüssen stattfindet, bereits ein Zerfall zu sein. Um die Wahrscheinlichkeit des positiven Erfolges zu vergrößern und im Gegenfall ein drastisches und für weitere Fragen des Molekülbaues aufschlußreiches Ergebnis zu haben, mußten Stoffe von großer thermischer Beständigkeit gewählt werden. Sieht man von deuteriumhaltigen Verbindungen ab, so schien diesen Bedingungen am besten der gesättigte, optisch aktive Kohlenwasserstoff 3-Methyl-hexan (I) (=Methyl-äthyl-propyl-methan) zu entsprechen. Auch der zur Synthese des Kohlenwasserstoffes

$$\text{I. } CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_3 \qquad \text{II. } CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2OH$$

dienende und als primärer Alkohol recht beständige d-Amylalkohol (II) wurde in die Untersuchung einbezogen.

Versuchsmethodik.

Sorgfältige Reinigung der Stoffe war selbstverständlich notwendig. Katalytische Ausweichreaktionen sollten nach Möglichkeit vermieden werden, damit hohe Arbeitstemperaturen erreicht werden konnten. Besonders der Luftsauerstoff, der häufig schon in kleinen Konzentrationen durch Anregung von Kettenreaktionen das Reaktionsbild stark verändert, sollte weitgehend ausgeschlossen werden. Deshalb wurde im zugeschmolzenen Reaktionsgefäß aus Quarzglas gearbeitet und eine Methode zum luftfreien Behandeln der Proben bis zum Zuschmelzen des Gefäßes angewandt. Die zur Drehungs-

messung dienende Mikroküvette aus Quarzglas war an das Reaktionsgefäß angeschmolzen und wurde mit diesem im Ofen erhitzt. Bei dieser Anordnung konnte nach dem Erkalten das Drehvermögen der in der Küvette kondensierten Flüssigkeit ohne Eingriff am Gefäß, insbesondere ohne Gefahr wegen Luftzutritt, im Polarimeter gemessen werden; eine Füllung reichte deshalb für eine längere Versuchsreihe aus. Um Zersetzungen festzustellen — es war von vornherein klar, daß man so hohe Temperaturen würde wählen müssen, um wegen Zersetzung besorgt zu sein — war eine dauernde Messung des Druckes in dem geschlossenen Gefäß notwendig. Durch Kombination von Beobachtungen des Gasdruckes bei hohen und des Dampfdruckes bei niedrigen Temperaturen lassen sich auch solche Zersetzungen verfolgen, die ohne Änderungen der Molzahl verlaufen. Von den bekannten Manometern war keines für unseren Zweck direkt brauchbar. Durch die Anordnung einer Quarzglasspirale mit angeschmolzenem unversilberten Spiegelplättchen und Autokollimationsfernrohr wurde ein geeignetes empfindliches Manometer konstruiert. Nach Abschluß einer Versuchsreihe, die jeweils bis zu stärkerer Zersetzung fortgeführt wurde, schloß man das Reaktionsgefäß an eine Apparatur an, in der die Zersetzungsprodukte durch Kühlfallen fraktioniert und durch Flüchtigkeit und Elementaranalyse identifiziert werden konnten.

Darstellung der optisch aktiven Verbindungen.

d-Amylalkohol. Ausgangsstoff war natürliches Melassefuselöl[1]), in dem der optisch reine Stoff enthalten ist. Die älteren mühevollen und unergiebigen chemischen Methoden seiner Trennung vom Iso-amylalkohol wurden verlassen, als das Bekanntwerden mit den Arbeiten von E. Jantzen[2]) den Weg zeigte, um diese beiden, sich in den Siedepunkten nur um 2·6° unterscheidenden Stoffe durch fraktionierte Destillation quantitativ zu trennen. Über den Aufbau einer Kolonne, die für diesen Zweck besonders geeignet ist, soll an anderer Stelle berichtet werden. Es sei nur hervorgehoben, daß man sich mit geringen Hilfsmitteln einen unbeaufsichtigt Tag und Nacht laufenden Apparat beschaffen kann und daß somit der *d*-Amylalkohol, ein Grundstoff für die Synthese vieler wichtiger optisch aktiver aliphatischer Verbindungen, in reinster Form mühelos zugänglich geworden ist. Aus 15 kg Roh-Melassefuselöl von 23% Gehalt wurden durch dreimalige Fraktionierung 400 g eines 100%igen und 900 g eines 99·2%igen Destillats gewonnen. Dieser durch das Drehvermögen innerhalb ±1‰ charakterisierte Reinheitsgrad wurde durch nochmalige Fraktionierung bewiesen, die für das reinste Produkt keinen

1) Bezogen von der Firma „Dresdener Preßhefenfabrik, vormals J. Bramsch".

2) Jantzen, E., Das fraktionierte Destillieren und das fraktionierte Verteilen als Methoden zur Trennung von Stoffgemischen. Leipzig 1932.

Gang des Drehvermögens mehr erkennen läßt. Vor der letzten Destillation wurde der Alkohol mit verdünnter Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser gewaschen. Das Drehvermögen wurde immer mit der hellgrünen Quecksilberlinie gemessen und ergab sich zu: $\alpha^{1d}_{20^\circ} = -5{\cdot}70^\circ$. Die Rotationsdispersion gegenüber Natriumlicht wurde zu 1·186 gefunden, womit die Werte von Marckwald[1]) für den reinen *d*-Amylalkohol bestätigt wurden.

d-3-Methylhexan. Aus *d*-Amylalkohol wurde mit Jodwasserstoff *d*-Amyljodid dargestellt (Kp. 148°, $\alpha^{2d}_{20^\circ;\,456\cdot0} = +19{\cdot}52^\circ$); 84 g dieses Stoffes wurden nach den Angaben von Marckwald und E. Hesse[2]) mit 63 g Äthyljodid und 20 g Natrium zur Reaktion gebracht. Erst nach wiederholtem Zusatz von Kaliummetall und 60stündigem Kochen war alles Jodid verbraucht. Rohausbeute 25 g. Die Fraktionierung in der Spiralkolonne nach Jantzen gab 7 g reines *d*-3-Methyl-hexan (Kp. 91°, $\alpha^{2d}_{20^\circ;\,546\cdot0} = +15{\cdot}05^\circ$; der beträchtliche Nachlauf bestand aus Diamyl[3]).

Abfüllen der Präparate unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Füllung des Reaktionsgefäßes.

d-Amylalkohol erleidet durch den Luftsauerstoff Autoxydation und wurde ebenso wie das leichtflüchtige *d*-3-Methyl-hexan nach der Entfernung von Sauerstoff und Feuchtigkeit in zugeschmolzenen Glaskirschen aufbewahrt, die für je eine Füllung des Reaktionsgefäßes die berechneten Mengen enthielten. Die Stoffe wurden zuerst in eine Apparatur eingeschmolzen, die über Kühlfallen mit einer Hochvakuumpumpe und mit einer Anlage zur Darstellung reinen Wasserstoffs verbunden werden konnte. Dann wurden sie unter Durchleiten von Wasserstoff ausgekocht und gleichzeitig getrocknet — und zwar der *d*-Amylalkohol mit Bariumoxyd unter Gelbfärbung, das *d*-3-Methyl-hexan mit Kalium — und dann im Vakuum in einem Kolben kondensiert, auf dessen Boden die vorbereiteten Glaskirschen mit ihren Kapillaren aufstanden. Durch Einleiten von Wasserstoff wurde die Flüssigkeit in die Glaskirschen gedrückt und deren Kapillaren sofort nach dem Herausnehmen abgeschmolzen.

Zur Füllung des Reaktionsgefäßes aus Quarzglas wurde dessen einer Rohransatz über eine Kühlfalle mit der Pumpe verbunden, der andere über ein *U*-Rohr mit einem Gefäß, in dem eine der Glaskirschen eingeschmolzen war. Der Übergang zwischen Quarzglas und Glas wurde durch die Schliffdichtung der doppelteiligen Kühlfallen bewerkstelligt. Nach sorgfältigem Trocknen und Ausheizen wurde die Glaskirsche im Hochvakuum mit dem magnetischen Hammer zertrümmert, der Inhalt wurde zuerst im U-Rohr, dann im Reaktionsgefäß kondensiert, schließlich wurden die beiden Rohransätze abgeschmolzen.

---

[1]) Marckwald, Ber. dtsch. chem. Ges. **34** (1901) 485 und **35** (1902) 1600.

[2]) Hesse, E., Über Derivate der Amylalkohole des Fuselöls. Diss. Berlin 1904.

[3]) Anmerkung: Ein eleganterer Weg zur Darstellung des *d*-3-Methyl-hexans führt vom *d*-Amylalkohol zunächst zu dessen Aldehyd und von da durch eine Grignardsche Synthese zum 3-Methyl-4-oxy-hexan. Das Bromid dieses Heptylalkohols gibt eine Grignard-Lösung, die einerseits mit Wasser zum *d*-3-Methylhexan, andererseits mit Deuteriumoxyd zum 3-Methyl-4-deuterium-hexan umgesetzt werden kann. Dieser letztere Stoff mit zwei Aktivitätszentren bietet Aussicht, die optische Aktivität der Gruppe $R_1 - HCD - R_2$ studieren zu können.

Druckmessung.

Die Vorrichtung zur Druckmessung mußte so eingerichtet werden, daß das Reaktionsgefäß aus dem Ofen zum Polarimeter gebracht werden konnte. Fig. 1 zeigt die Anordnung. Die Manometerspirale *S* befindet sich im Innern des Reaktionsgefäßes *R* und trägt an ihrem freien Ende angeschmolzen als Drehspiegel das unversilberte Quarzglasscheibchen *Q* von 0·5 mm Dicke und 12 mm Durchmesser, dessen Winkelverschiebung durch das dem Reaktionsgefäß aufgeschmolzene Fenster *N* und durch die schräg gestellte Fensterplatte *T* im Ofendeckel beobachtet wird. Dazu dient ein Ablesefernrohr *F* mit Gausssschem Okular und beleuchtetem Fadenkreuz, das auf dem Ofengestell justierbar befestigt ist. Die planen Platten *N* und *Q* sind von guter optischer Qualität, die durch die Schmelzarbeiten nicht gefährdet werden darf; sie wurden dabei durch Anlegen der Stirnflächen massiver V 2 A-Stahl-Rundstäbe gesichert. Zur Messung wird das Fernrohr mit der Fensterplatte *N* zur Autokollimation gebracht; dann wird der Druck in der Spirale so geregelt, daß das von dem Spiegel *S* erzeugte Fadenkreuz in seiner senkrechten

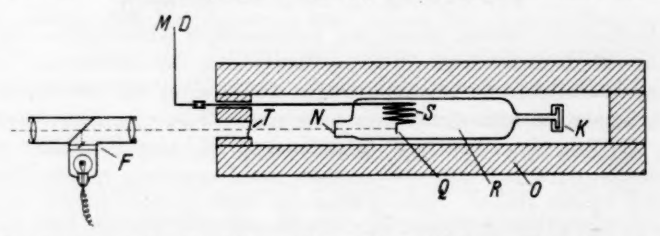


Fig. 1. Druckmessung im Reaktionsgefäß. *F* = justierbares Fernrohr mit Gaussschem Okular, Fadenkreuz und Beleuchtungseinrichtung; *T* = Fensterplatte im Ofendeckel; *N* = Fensterplatte am Reaktionsgefäß; *Q* = Spiegelplättchen; *S* = Manometerspirale; *R* = Reaktionsgefäß; *O* = Ofen; *K* = Küvette; *M* und *D* = zum Manometer und zur Druckregulierung.

Achse mit dem von *N* zur Deckung kommt, und der Kompensationsdruck wird in üblicher Weise am Quecksilbermanometer abgelesen. Das Meßprinzip hat schon F. M. G. Johnson[1]) angegeben; bei seiner Anordnung ist das Spiegelchen im Außenraum und wird durch einen starren senkrechten Faden von der Spirale weg nach unten aus dem Temperaturbad herausgeführt. Dadurch, daß ein unversilbertes Spiegelplättchen direkt an die Spirale angesetzt wurde, konnte diese in den Innenraum des zylindrischen Reaktionsgefäßes und mit diesem in einen waagerechten Rohrofen verlegt werden. Nun ist weder toter noch kapillarer Raum vorhanden und diese Anordnung ist deshalb für Dampfdruckmessungen und für Versuche, bei denen schwer flüchtige Stoffe (Teere) entstehen, besonders geeignet. Der Einfluß der Schwerkraft auf die Lage des Spiegelchens erwies sich als so gering, daß von einer Justierung des Gefäßes abgesehen werden konnte und das Einlegen in den Ofen nach Augenmaß genügte. Die bei der Ablesestellung vorhandene Differenz des Druckes im Gefäß gegen den Kompensationsdruck ändert sich zwischen 20° und 400° C um einige Millimeter *Hg* und wurde in Abhängigkeit von

[1]) Johnson, F. M. G., Z. physik. Chem. **61** (1908) 457.

der Temperatur reproduzierbar gefunden. Die Meßgenauigkeit betrug bei Verwendung eines Fernrohres mit eingeritztem Kreuz 0·2 mm *Hg*. Die Anordnung ist mechanisch sehr unempfindlich und neigt nicht zum Vibrieren.

Reaktionsgefäß und Ofen.

Das Reaktionsgefäß hatte 50 mm Durchmesser und etwa 200 mm Länge und faßte 370 cm³. Von den beiden Rohransätzen war einer als Gaseinleitungsrohr durch das Gefäßinnere geführt. Zur besseren Temperaturmessung mit Thermoelementen war ein beiderseits nach außen offener Durchzug eingefügt, der in Fig. 1 ebenso wie die zwei Rohransätze nicht eingezeichnet ist. Der Reaktionsofen bestand aus einem Messingrohr von 500 mm Länge, 55 mm Weite und 6 mm Wandstärke, der elektrisch geheizt wurde und durch getrennte Zusatzheizungen an den Enden in der Länge des Reaktionsgefäßes auf 0·5° konstant gehalten werden konnte.

Messung des Drehvermögens.

Die an das Reaktionsgefäß angeschmolzene Mikroküvette besaß 30·00 mm Schichtdicke, 3 mm inneren Durchmesser, 15 mm äußeren Durchmesser und faßte etwa 0·2 cm³. Die Verschlußplatten aus Quarzglas wurden aufgeschmolzen. Das zweiteilige Lippichsche Halbschattenpolarimeter von Schmidt & Haensch war mit Mikroblende im Polarisator versehen. Die Küvette selbst wurde mit 2-mm-Blenden abgedeckt. Gemessen wurde mit der durch Farbfilter von Schott u. Gen. gereinigten hellgrünen Linie einer selbstzündenden Schottschen Quecksilberkleinlampe nach v. Hippel. Beim *d*-Amylalkohol war die ablesbare Anfangsdrehung −1·71°, beim *d*-3-Methyl-hexan +2·23°. Zu jeder Messung wurde 20 mal abgelesen und nach zehn Ablesungen die Küvette umgekehrt justiert, um Unvollkommenheiten der Küvette und der Justierung auszuschalten. Bei den Versuchen mit *d*-Amylalkohol war der mittlere Ablesefehler 0·02°. Vor der Messung am *d*-3-Methyl-hexan wurde eine störende geringe Doppelbrechung an der Küvette durch Entspannen der Verschlußplatten beseitigt; der mittlere Ablesefehler betrug dann nur noch 0·008°, und die Meßgenauigkeit stieg von 0·009° auf 0·004°.

Verbrennungsanalyse.

Zur Orientierung über die bei den Racemisierungsversuchen aufgetretenen Zersetzungsprodukte — im wesentlichen niedrigmolekulare, leichtflüchtige und in ihrer Flüchtigkeit stark unterschiedene Gase — wurden die Rohransätze des Reaktionsgefäßes unter Verschluß geöffnet, sodann trockener, reiner Sauerstoff durchgeleitet, der die Gase einem System von drei hintereinandergeschalteten Kühlfallen zuführte, in dem sie fraktioniert kondensiert wurden. An die Kühlfallen schloß sich unmittelbar an ein mit Kupferoxyd gefülltes Mikroverbrennungsrohr und Absorptionsrohre für Wasser und Kohlendioxyd. Durch schrittweise Erhöhung der Temperatur in den Kühlfallen konnten annähernd einheitliche Gasfraktionen getrennt zur Verbrennung gebracht werden, deren Identifizierung aus dem Verhältnis $C:H$ und aus der Flüchtigkeit gelang; letztere ließ sich aus der Kühlfallentemperatur, dem Gasvolumen und der Gewichtszunahme in den Absorptionsgefäßen berechnen. Die passenden Kühlfallentemperaturen waren schon vor Öffnung des Gefäßes durch Aufnahme einer Dampfdruckkurve festgestellt worden. Die Mikro-

absorptionsgefäße entsprachen der Anordnung von PREGEL, doch mußte wegen der Trockenheit des durch die Kühlfallen gegangenen Gasstroms Phosphorpentoxyd an Stelle von Calciumchlorid verwandt werden. Es konnten Fraktionen mit sehr gut ganzzahligem Verhältnis $C:H$ gefunden werden. Die Entscheidung zwischen den wenigen in Frage kommenden Stoffen war eindeutig, ihre Mengenbestimmung annähernd möglich.

Beschreibung der Versuche.

Vorversuche zu dieser Arbeit sind von E. WOLF gemacht worden. *d*-Amylalkohol, der von C. NEUBERG aus synthetisch erhaltenem Racemat zu 78% aktiviert worden war, wurde in kleinen Bombenrohren erhitzt und ließ schon hohe optische Beständigkeit erkennen. Weitere Versuche von E. WOLF mit D_3-Menthen dienten zum Ausprobieren der Methodik der Drehungsmessung im zugeschmolzenen Quarzgefäß mit einer angesetzten Küvette von 1·5 mm innerem Durchmesser und 20 mm Schichtdicke. Nach achtstündigem Erhitzen auf 330° war noch keine Abnahme des Drehvermögens um 1% festzustellen (beobachtbarer Drehwinkel 22°). Bei höheren Temperaturen nahm die Drehung anfangs rasch ab; war der Drehwert auf 80% seines Anfangswertes gesunken, so verlief die Drehungsabnahme langsamer und nahezu nach der ersten Ordnung mit einem Temperaturkoeffizienten von 1·8 pro 10°. Eigene Versuche zeigten, daß ein von Zersetzung herrührender Gasdruck entstanden war; die Aufnahme einer Dampfdruckkurve zeigte neben flüchtigeren Stoffen Propylen. Diese Versuche veranlaßten, daß für die weitere Arbeit ein Manometer im Reaktionsgefäß vorgesehen wurde. Es ist bemerkenswert, daß D_3-Menthen wesentlich hitzebeständiger ist als das Pinen, dessen Zersetzung von D. F. SMITH[1]) irrtümlich als Racemisierung gedeutet worden war[2]). Da die Chemie der Menthenisomeren und Abbauprodukte noch wenig bekannt ist, wurden diese Versuche nicht weitergeführt[3]).

Die Ergebnisse der Racemisierungsversuche mit *d*-Amylalkohol enthält Tabelle 1. Nach einstündigem Erhitzen auf 360° war eine Drucksteigerung um rund 1% im Reaktionsgefäß zu beobachten. Nach jedem Versuch wurde der Druck bei 352° als Bezugstemperatur gemessen. Die laufenden Druckbeobachtungen während der Versuche zeigten, daß die Druckzunahme in der ersten Stunde am

[1]) SMITH, D. F., J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 43. [2]) CONANT, J. B. und CARLSON, G. H., J. Amer. chem. Soc. **51** (1927) 3464. [3]) Über das Vorhandensein von D_2-Menthen in dem nach der Methode der Xanthogensäureester hergestellten D_3-Menthen vgl. GACHARD, R., Bull. Inst. Pin. (2) (1933) 42f.

größten war und allmählich abklang. Der Temperaturkoeffizient zeigte ebenfalls zuerst höhere Werte — 200% pro 10° —, sank aber später ab. Das gesamte Verhalten kann als Hinweis auf Wandreaktion aufgefaßt werden.

Tabelle 1. Racemisierungsversuch mit 0·39 g *d*-Amylalkohol.

Versuch Nr.	Zeit in Min.	Temperatur in °C	Druck auf 352° reduziert in mm *Hg*	Druck in Proz. des Anfangsdrucks	Drehung
0	—	—	500·6	100·0	−1·706°
1	155	361	511·1	102·2	−1·749°
2	160	378	548·9	109·8	−1·711°
3	260	365	576·3	115·2	−1·695°
4	267	392	625·5	125·0	−1·637°

Das Drehvermögen blieb während der ersten Versuche, die insgesamt zu einer Drucksteigerung auf 115·2% führten, innerhalb der Streuung der Meßfehler konstant und nahm erst nach der weiteren Drucksteigerung auf 125·0% in Versuch 4 erkennbar um etwa 5% ab. Das Volumen der bei Zimmertemperatur kondensierten Flüssigkeit reichte nach diesem Versuch gerade noch zur Füllung der Küvette, so daß sich weitere Zersetzung verbot. Die Flüssigkeit blieb klar, farblos und ohne Rückstand flüchtig. Hieraus läßt sich die drucksteigernde Reaktion als Spaltung des *d*-Amylalkohols in Wasser und Amylen vermuten, deren Katalysierung durch Quarz bzw. hochgeglühte Kieselsäurepräparate schon vor langer Zeit SENDERENS[1]) gezeigt hat. Einerseits kann das flüchtige Amylen nur wenig in die flüssige Phase gehen und deren Drehvermögen kaum beeinflussen, andererseits bewirkt die beträchtliche Löslichkeit des Wassers in *d*-Amylalkohol (~10%) das Auftreten einer homogenen Flüssigkeit. Die Verbrennungsanalyse zeigte Amylen und Wasser als überwiegende Zersetzungsprodukte, daneben kleine Mengen Methan und ungesättigte Kohlenwasserstoffe in Übereinstimmung mit den Befunden von SENDERENS.

Eine Racemisierung des *d*-Amylalkohols trat jedenfalls nicht ein, bevor die — offenbar heterogen katalysierte — Dehydratation das Reaktionsbild bestimmte.

Bei den Versuchen mit dem Kohlenwasserstoff *d*-3-Methylhexan konnte das Ausbleiben der Racemisierung quantitativ noch

[1]) SENDERENS, Bull. Soc. chim. France **3** (1908) 197.

schärfer als beim *d*-Amylalkohol erfaßt werden. Die Messungen enthält Tabelle 2. Bei etwas höherer Temperatur als beim Alkohol trat im Reaktionsgefäß Drucksteigerung auf, die bei 366°, der für die Druckmessung gewählten Bezugstemperatur, etwa 0·1 mm, also $^1/_{30}$%, in der Stunde betrug. Die Drucksteigerung und ihr mittlerer Temperaturkoeffizient 2 pro 10° war etwas besser als bei dem Alkohol reproduzierbar. Die Verbrennungsanalyse zeigte größere Mengen Methan.

Tabelle 2. Racemisierungsversuche mit 0·32 g *d*-3-Methyl-hexan.

Versuch Nr.	Zeit in Min.	Temperatur in ° C	Druck auf 366° reduziert in mm *Hg*	Druck in Proz. des Anfangsdrucks	Drehung
0	—	—	322·9	100·0	2·227°
1	232	392	334·2	103·4	2·220°
2	120	424	357·3	110·6	2·233°
3	125	392	360·0	111·5	2·246°
4	300	392	364·8	113·0	—
5	120	404	370·0	114·6	2·237°
6	185	404	375·6	116·3	—
7	125	418	385·6	119·2	2·228°

Das Drehvermögen zeigte im Verlauf der sieben Versuche, die eine Steigerung des Gasdruckes auf 119·2% bewirkten, keine Abnahme, sondern streut innerhalb der hier erreichten großen Meßgenauigkeit von 0·004° ohne erkennbaren Gang um den Mittelwert 2·232°. Die Flüchtigkeit der zunächst entstehenden Zersetzungsprodukte des *d*-3-Methyl-hexans ist also so groß, daß ihr Anteil im Kondensat keine meßbare Änderung des Drehwinkels verursachte. Daher ließ sich hier, auch nach beträchtlicher Zersetzung, Racemisierung mit 0·2% Genauigkeit ausschließen.

Die thermische Beständigkeit dieses rein aliphatischen Kohlenwasserstoffes, die in diesen Versuchen zum erstenmal quantitativ abgegrenzt wurde, ist also bereits unterhalb 400° C nicht mehr erheblich. Allerdings war das Reaktionsgefäß durch die verschiedenen Blasearbeiten unvermeidbar mit etwas Quarzsublimat bedeckt und schien deshalb nicht frei von dem Verdacht, Zersetzungen durch seine große Oberfläche zu katalysieren; doch zeigten Zersetzungsversuche, die in einem Gefäß aus „S. I. Neutralglas" ausgeführt wurden, die gleiche Grenze der thermischen Beständigkeit, die vermutlich durch das tertiäre Wasserstoffatom bedingt ist.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Messungen am *d*-3-Methyl-hexan zeigen, daß dieser Stoff bei 420° C noch keine Racemisierung erleidet; die Geschwindigkeitskonstante bei dieser Temperatur muß unterhalb der Schranke: $k = 10^{-4}$ sec^{-1} liegen. Der *d*-Amylalkohol zeigt das gleiche Bild bei geringerer Meßgenauigkeit. Da keine der bisher bekannten Racemisierungsreaktionen eine annähernd gleich hohe Temperatur erfordert, wie sie in unseren Beispielen die Konfiguration noch völlig unangetastet läßt, so scheint im Sinne der eingangs gestellten Frage der Schluß berechtigt, daß eine Umlagerung der Tetraederkonfiguration nur durch Winkelschwingungen nirgends vorkommt und überall nach speziellen Möglichkeiten gesucht werden muß. Inwieweit man diesen Schluß von den Beispielen zweier aliphatischer Verbindungen mit tertiärem Wasserstoffatom auf solche mit ganz andersartigen — etwa mehreren einatomigen — Substituenten ziehen darf, steht noch dahin, solange man die Ursache der gefundenen Konfigurationsstabilität nicht angeben kann. Die folgende Überlegung soll zeigen, daß man mit der Annahme einer großen Winkelstarrheit der Tetraederkonfiguration und einer dadurch bedingten hohen Aktivierungsenergie allein nicht auskommen dürfte. Wählt man z. B. für eine ungefähre Abschätzung der aufzuwendenden Energie den von A. Werner[1]) vorgeschlagenen Mechanismus, so würde man aus dem optisch aktiven Modell das inaktiv deformierte erhalten, wenn alle vier Substituenten um 35° gegen eine gemeinsame Mittelebene schwingen. Aus spektroskopischen Daten läßt sich die Energie solcher anharmonischen Schwingungen zum Potentialscheitel nicht berechnen; einen Anhaltspunkt liefert aber die Kenntnis des Energieüberschusses, mit dem die Deformation des Tetraeders in den Ringen des Cyclopropans und Cyclobutans gegenüber den höheren, spannungsfreien Ringen verknüpft ist. Die calorimetrischen Messungen ergeben für die Deformation der Valenzwinkelung um 49° im Cyclopropan 10500 cal und um 19° im Cyclobutan 7500 cal. Für die Schwingungen der vier Substituenten zum Potentialscheitel würde man demnach etwa 30000 bis 35000 cal benötigen und eine entsprechende, wegen der Vielatomigkeit des Moleküls noch etwas erhöhte Aktivierungsenergie. Die primitive Abschätzung dürfte immerhin den Maximalwert festlegen. Die Konstante A der Arrheniusschen Gleichung wird oft in

[1]) Werner, A., loc. cit.

der Größenordnung von 10^{13} bis 10^{14} gefunden; diese Größe bedeutet nach einer theoretischen Überlegung von POLANY und WIGNER[1]) einen Höchstwert von der physikalischen Bedeutung einer Atomschwingungsfrequenz (Valenzschwingung) und gilt für das Zerreißen einer mäßig fest gekoppelten Atomkette. Für eine Reaktion durch Winkelschwingungen, deren Frequenzen um eine, wenn nicht mehrere Zehnerpotenzen niedriger sind, sollte dieser Wert entsprechend kleiner sein und sich im Falle schwacher Kopplungen

Tabelle 3.

für	$Q \leqq 55000$	45000	35000	25000 cal
muß sein	$A \leqq 10^{13}$	10^{10}	10^{7}	10^{4}

noch weiter erniedrigen. Das experimentelle Ergebnis beim *d*-3-Methyl-hexan liefert nun für zusammengehörige Werte von A und Q Schranken, die aus Tabelle 3 zu ersehen sind. Es ist nicht wahrscheinlich, daß die Aktivierungsenergie der Racemisierungsreaktion größer als 35000 cal ist; man wird deshalb zu einem erheblichen Teil die Ursache für die besonders große Stabilität der Konfiguration um das C-Atom darin sehen, daß der bisher noch nicht aufgefundene Reaktionstypus eine sehr niedrige Aktionskonstante A besitzt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. L. EBERT in Karlsruhe für seine ständige Unterstützung dieser Arbeit meinen besonderen Dank aussprechen. Herrn Prof. E. JANTZEN in Hamburg habe ich für das freundliche Überlassen eines Präparates von *d*-Amylalkohol zu danken.

---

[1]) POLANY und WIGNER, Z. physik. Chem. (A) **139** (1928) 439.

Die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure.

Von

Y. Kauko und A. Airola.

(Aus dem Propädeutisch-Chemischen Institut der Universität zu Helsinki.)

(Mit 1 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 5. 37.)

Die Verfasser berechnen die zweite thermodynamische Dissoziationskonstante der Kohlensäure aus dem p_H-Werte der verdünnten Sodalösung. Die Säurestufe dieser Lösung wird potentiometrisch unter Anwendung verdünnter Bicarbonatlösung als Bezugslösung ermittelt. Das auftretende kleine Diffusionspotential wird nach HENDERSON berücksichtigt und das Ergebnis experimentell geprüft. — Auf diese Weise wird gefunden:

	0°	25°	38°
$k_2 \cdot 10^{+11}$	3·19	5·73	7·35

Die Dissoziationswärme berechnet sich aus diesen Werten zu 3820 cal zwischen 0° und 25° und zu 3550 cal zwischen 25° und 38°.

KAUKO und MANTERE[1]) haben die zweite Dissoziationskonstante potentiometrisch bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die erhaltenen Werte stimmen mit den Angaben der anderen Verfasser sehr gut überein. Der aus den Dissoziationskonstanten berechnete Wert der Dissoziationswärme stimmt aber gar nicht mit dem von THOMSEN[2]) gemessenen experimentellen Wert überein. Die Verfasser machen auch darauf aufmerksam, daß die Säurestufe der Bezugslösung und das Diffusionspotential sehr unsicher sind. Aus diesem Grunde können alle Bestimmungen der zweiten Dissoziationskonstante der Kohlensäure fehlerhaft sein.

Wir haben in einer früheren Arbeit[3]) die Säurestufe der 10^{-4} mol. Natriumbicarbonatlösung, die mit 100%iger Kohlensäure bei 760 mm Druck gesättigt war, bestimmt, und folgende p_H-Werte gefunden:

10^{-4} mol. $NaHCO_3$, 100%iges CO_2

	38°	25°	0°
p_H	4·225	4·169	4·027

---

1) KAUKO, Y. und MANTERE, V., Beiträge zur Kenntnis der zweiten Dissoziationskonstante der Kohlensäure. Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 187.
2) THOMSEN, J., zitiert nach: LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen II, 1578.
3) KAUKO, Y. und AIROLA, A., Über die p_H-Werte der Bezugslösungen. Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 437.

Es wurden jetzt Ketten gebildet:

I. $Pt,\ H_2 \mid Na_2CO_3 \mid$ ges. $KCl \mid$ Veib. Lösung $\mid H_2,\ Pt$

$E_1' \qquad E_D' \qquad E_V \qquad E_2'$

und

II. Chinh. $\mid 10^{-4}$ mol. $NaHCO_3$, 100%iges $CO_2 \mid$ ges. $KCl \mid$ Veib. Lösung $\mid$ Chinh.

$E_1'' \qquad E_D'' \qquad E_V \qquad E_2''$

E_1', E_D' usw. und E_1'', E_D'' usw. geben die Potentiale der entsprechenden Berührungsstellen an.

Die gemessenen elektromotorischen Kräfte dieser Ketten waren:

$$e_1 = E_1' + E_2' + E_D' + E_V$$

und

$$e_2 = E_1'' + E_2'' + E_D'' + E_V$$

Durch Subtrahieren der Gleichungen erhalten wir:

$$e = e_1 - e_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{\overline{\overline{H}}_x^+}{\overline{\overline{H}}^+} + E_D' - E_D''$$

$\overline{\overline{H}}^+$ und $\overline{\overline{H}}_x^+$ bedeuten die Aktivitäten der H-Ionen der Bicarbonat- und Sodalösungen.

Dieser Ausdruck stellt die elektromotorische Kraft der Kette:

$H_2 \mid Na_2CO_3 \mid$ ges. $KCl \mid 10^{-4}$ mol. $NaHCO_3$, 100%iges $CO_2 \mid H_2$

$E_D' \qquad -E_D''$

dar. Und schließlich erhalten wir:

$$\ln \overline{\overline{H}}_x^+ = \ln \overline{\overline{H}}^+ + \frac{F}{RT}(e - E_D' + E_D'') \tag{1}$$

Die Diffusionspotentiale E_D' und E_D'' haben wir zuerst nach Henderson berechnet und folgenden Wert bei 18° C, welche Temperatur hier nur in Frage kommt, erhalten:

$$E_D' - E_D'' = +0{\cdot}26 \text{ mV},$$

wenn die Sodalösung die Konzentration $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter hatte. Um dieses Potential experimentell zu prüfen, haben wir noch die folgende Kette gebildet:

$H_2 \mid 10^{-4}$ mol. $NaHCO_3$, 100%iges $CO_2 \mid 5 \cdot 10^{-4}$ mol. $Na_2CO_3 \mid$

$E_D \qquad E_D'$

$KCl \mid 10^{-4}$ mol. $NaHCO_3$, 100%iges $CO_2 \mid H_2$

$-E_D''$

Die elektromotorische Kraft der Kette sei:

$$e_D = E_D + E'_D - E''_D.$$

Es wurde jetzt nach HENDERSON berechnet:

$$E_D = -7{\cdot}85\ \text{mV}$$

und experimentell gemessen:

$$e_D = -7{\cdot}5\ \text{mV}$$

folglich ist: $E'_D - E''_D = +0{\cdot}35\ \text{mV}$.

Der berechnete Wert des Diffusionspotentiales ist wahrscheinlich zu klein, aber der Unterschied zwischen dem berechneten und dem experimentellen Werte ist doch nicht sehr groß. Da das Diffusionspotential im ganzen hier klein ist, so haben wir uns doch bei der Korrektur mit dem berechneten Werte begnügt.

Es soll hervorgehoben werden, daß das Diffusionspotential hier von der übrigen Versuchstemperatur unabhängig ist, weil die Berührungsstelle immer die Temperatur der Umgebung hatte.

Die Ausführung der Versuche.

Die Versuche wurden im Prinzip nach der Methode von KAUKO-MANTERE (loc. cit.) ausgeführt. Auf alle Phasen des Versuches wurde peinlichste Sorgfalt verwandt. Bei Herstellung der Lösungen war die Abwiegegenauigkeit $\pm 0{\cdot}05$ mg oder $\pm 0{\cdot}1\%$. Die Konzentration der Lösung war bis auf $\pm 5 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter genau. — Die Temperatur des Ölthermostates war auf $\pm 0{\cdot}05°$ konstant. — Zur Herstellung des Kontaktes zwischen den Elektroden wurde ein Agar-Heber mit der gesättigten *KCl*-Lösung in solcher Ausführung, wie sie in unserer früheren Arbeit eingehend beschrieben worden ist, benutzt. Es kam das Potentiometer von LEEDS und NORTHRUP (Typ K) und das Lindemann-Elektrometer mit der Empfindlichkeit $\pm 0{\cdot}1$ mV zur Anwendung. Die Versuche ließen sich mit erneuerter Lösung von derselben Konzentration und mit neuen Elektroden mit der Genauigkeit $\pm 0{\cdot}1$ mV reproduzieren.

Die Versuchsergebnisse.

Die auf diese Weise ausgeführten Messungen ergaben die in Tabelle 1 wiedergegebenen Werte.

Wir können also feststellen, daß die wiederholten Versuche mit frischer Lösung derselben Konzentration (*a*, *b*, *c* usw.) auf $\pm 0{\cdot}1$ mV genau miteinander übereinstimmen.

Tabelle 1. $Pt, H_2 \mid Na_2CO_3 \mid$ ges. $KCl \mid$ 0·01 norm. HCl, 0·09 norm. $KCl \mid H_2, Pt$.

Na_2CO_3-Lösung Mol/Liter	Versuch Nr.	Potential e_1 (mV)	Mittelwert der Potentiale e_1 (mV)
	38° C.		
5·818·10⁻⁴	1a	−491·0	
	1b	−491·0	−491·0
	1c	−490·9	
5·650·10⁻⁴	2a	−490·7	
	2b	−490·7	−490·7
5·361·10⁻⁴	3a	−489·6	
	3b	−489·5	−489·6
	3c	−489·6	
3·978·10⁻⁴	4a	−484·6	
	4b	−484·5	−484·55
3·171·10⁻⁴	5a	−479·9	
	5b	−480·0	−480·0
	5c	−480·0	
	25° C.		
5·818·10⁻⁴	6a	−488·3	
	6b	−488·2	−488·3
	6c	−488·3	
5·650·10⁻⁴	7a	−488·1	
	7b	−488·0	−488·1
	7c	−488·2	
3·438·10⁻⁴	8a	−479·9	
	8b	−479·9	−479·9
	0° C.		
5·220·10⁻⁴	9a	−481·6	
	9b	−481·6	−481·6

Unserer früheren Arbeit entnehmen wir die Potentiale (e_2) der Kette:

Chinh. | 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, 100%iges CO_2 | ges. KCl | Veib. Lös. | Chinh.

und die p_H-Werte der Bicarbonatlösung und machen von diesen Werten wieder in den Tabellen 2 und 3 Gebrauch.

Mit Hilfe der Angaben in der Tabelle 1 haben wir nun die Differenzen

$$e = e_1 - e_2$$

berechnet und diesen Wert in bezug auf das Diffusionspotential nach Henderson korrigiert. Schließlich haben wir die p_H-Werte der Carbonatlösungen ($\ln \overline{\overline{H}}_x^+$) mit Hilfe der Gleichung (1) und unter Heranziehen der p_H-Werte der Bicarbonatlösung ($\ln H^+$) ermittelt. Aus der so gewonnenen Säurestufe ($\ln H_x^+$) der Carbonatlösungen wird dann nach der Methode von Kauko und Mantere (loc. cit.)

Tabelle 2.

H_2 | Na_2CO_3 | ges. KCl | Veib.Lösung | H_2 e_1

H_2 | 10^{-4} mol. $NaHCO_3$ 100% iges CO_2 | ges. KCl | Veib.Lös. | H_2 e_2

Versuch Nr.	Temperatur °C	Na_2CO_3-Konzentration Mol/Liter	e_1 mV	e_2 mV	$e = e_1 - e_2$ mV	Diffusionspotential $E'_D - E''_D$ mV	$E = e_1 - e_2 - (E'_D - E''_D)$ mV
1	38	$5{\cdot}818 \cdot 10^{-4}$	− 491·0	− 133·25	− 357·75	+ 0·27	− 358·0
2	38	$5{\cdot}650 \cdot 10^{-4}$	− 490·7	− 133·25	− 357·45	+ 0·26	− 357·7
3	38	$5{\cdot}361 \cdot 10^{-4}$	− 489·6	− 133·25	− 356·35	+ 0·25	− 356·6
4	38	$3{\cdot}978 \cdot 10^{-4}$	− 484·55	− 133·25	− 351·30	+ 0·20	− 351·5
5	38	$3{\cdot}171 \cdot 10^{-4}$	− 480·0	− 133·25	− 346·75	+ 0·16	− 346·9
6	25	$5{\cdot}818 \cdot 10^{-4}$	− 488·3	− 123·8	− 364·5	+ 0·25	− 364·75
7	25	$5{\cdot}650 \cdot 10^{-4}$	− 488·1	− 123·8	− 364·3	+ 0·24	− 364·55
8	25	$3{\cdot}438 \cdot 10^{-4}$	− 479·9	− 123·8	− 356·1	+ 0·17	− 356·3
9	0	$5{\cdot}220 \cdot 10^{-4}$	− 481·6	− 105·2	− 376·4	+ 0·19	− 376·6

die zweite thermodynamische Dissoziationskonstante der Kohlensäure berechnet. Diese Rechenergebnisse werden in der Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.

10^{-4} mol. $NaHCO_3$-Lösung 100% CO_2, p_H	Na_2CO_3-Lösung 10^{-4} Mol/Lit.	E mV	$-\log \bar{H}_x^+$	$\log k_2 \cdot 10^{11}$
		38° C.		
4·225	5·818	− 358·0	10·027	0·8677
	5·650	− 357·7	10·022	0·8600
	5·361	− 356·6	10·005	0·8672
	3·978	− 351·5	9·922	0·8567
	3·171	− 346·9	9·847	0·8808
			Im Durchschnitt:	0·8665 $k_2 = 7{\cdot}35 \cdot 10^{-11}$
		25° C.		
4·169	5·818	− 364·75	10·337	0·7583
	5·650	− 364·55	10·333	0·7488
	3·438	− 356·3	10·194	0·7673
			Im Durchschnitt:	0·7581 $k_2 = 5{\cdot}73 \cdot 10^{-11}$
		0° C.		
4·027	5·220	− 376·6	10·978	0·5036 $k_2 = 3{\cdot}19 \cdot 10^{-11}$

Diskussion der Meßergebnisse.

In der Tabelle 4 geben wir die von uns gewonnenen Werte aus der zweiten thermodynamischen Dissoziationskonstante der Kohlen-

säure und diejenigen von KAUKO-MANTERE und MACINNES-BELCHER[1]) wieder, die zur Zeit die zuverlässigsten zu sein scheinen.

Tabelle 4. $k_2 \cdot 10^{+11}$.

	38°	37°	25°	18°	0°
MACINNES-BELCHER	6·26		5·61		
KAUKO-MANTERE		7·15	5·70	5·16	2·57
KAUKO-AIROLA	7·35		5·73		3·19

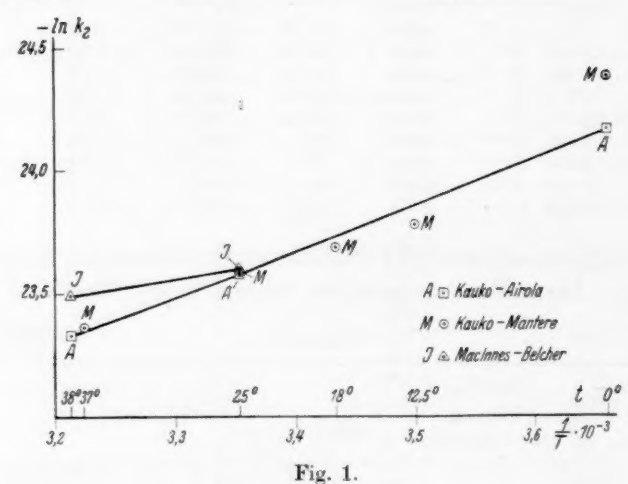


Fig. 1.

Wir haben diese Werte noch graphisch in der Fig. 1 wiedergegeben, indem wir $-\ln k_2$ auf die eine und $1/T$ auf die andere Achse auftrugen.

Wie ersichtlich, unterscheiden sich unsere Werte, abgesehen von denjenigen bei 0°, sehr wenig von denjenigen von KAUKO-MANTERE. Und doch haben diese Verfasser nur einen approximativen p_H-Wert der Bezugslösung angewandt und das Diffusionspotential unberücksichtigt gelassen. Wir haben aber in unserer früheren Arbeit zeigen können, daß, falls das Diffusionspotential unberücksichtigt bleibt, für die VEIBELsche Lösung der p_H-Wert 2·08 angewandt werden muß. Der Fehler in dem p_H-Wert der Bezugslösung wird durch Vernachlässigung des Diffusionspotentials in diesem Falle nahezu kompensiert.

[1]) KAUKO, Y. und MANTERE, V., Beiträge zur Kenntnis der zweiten Dissoziationskonstante der Kohlensäure. Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 187.

Die Werte von MacInnes und Belcher und von uns stimmen bei 25° C sehr gut überein. Wir wollen hervorheben, daß MacInnes und Belcher das Diffusionspotential vermeiden, und wir berechnen, daß MacInnes und Belcher nur scheinbar den p_H-Wert der Bezugslösung umgehen, weil sie doch mit einem bestimmten p_H-Werte der Bezugslösung operieren, indem sie für die Kette:

$$Pt,\ H_2 \mid HCl,\ AgCl \mid Ag$$

ein bestimmtes Potential für $\overline{HCl} = 0$ anwenden. Wir dagegen ermitteln den p_H-Wert der Bezugslösung direkt.

Bei 38° C unterscheiden sich unsere Werte von denjenigen von MacInnes und Belcher erheblich. Wir haben diese Messungen mit größter Sorgfalt ausgeführt und haben nur den Wert von Kauko-Mantere bestätigen können.

Zum Schluß haben wir mit Hilfe der Fig. 1 festgestellt, daß die Punkte beinahe auf einer Geraden liegen. Aus der Neigung dieser Geraden läßt sich der Wert der Dissoziationswärme der zweiten Dissoziation der Kohlensäure zu 3820 cal zwischen 0° und 25°, 3550 cal zwischen 25° und 38° und 3730 cal zwischen 0° und 38° berechnen. Diese Werte unterscheiden sich nicht sehr viel von denjenigen Thomsens[1]) (4200 cal).

[1]) Thomsen, J., zitiert nach: Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen II, 1578.

Eingegangene Bücher.

The Faraday Society, Disperse Systems in Gases; Dust, Smoke and Fog. A general Discussion. 259 S. London 1936. 12/6 s.

Die Generaldiskussion über „Zerteilungen in Gasen“ bot eine Fülle von Erfahrungen und Anregungen. Dieses Gebiet ist seit einer Reihe von Jahren in England besonders heimisch geworden und wurde dort in seiner Erkenntnis mit großem Erfolge gefördert. In den letzten Jahren haben jedoch die Aerosole aller Art auch eine erfreulich weiträumige und gründliche Bearbeitung in Deutschland erfahren, und es kann mit Genugtuung festgestellt werden, daß die Diskussion der Faraday Society auch von dieser Seite durch sehr wertvolle Beiträge bereichert wurde.

Der Bericht ist außerordentlich reichhaltig. Er umfaßt in klarer Gliederung drei Teilgebiete: 1. Systeme mit nicht flüchtigen Teilchen, wie Rauch, Staub und verschiedene Typen von Nebeln. 2. Systeme mit flüchtigen Partikeln, wie z. B. Wasser und Säurenebel, Wolken und den Dunst der Städte. Darüber hinaus wird 3. die industrielle Bedeutung der aerokolloiden Systeme gründlich behandelt.

Bei der Diskussion ist das Gebiet in seiner gesamten Ausdehnung gründlich behandelt worden. Die große Zahl der verschiedenen Themen hinterläßt einen tiefen Eindruck. So sind z. B. die Darstellungen und Eigenschaften der Aerokolloide in allen wesentlichen Teilen erörtert worden; ferner wurde die Kennzeichnung und Beurteilung der Systeme, sowie ihre willkürliche Beeinflussung behandelt. Die metorologische Bedeutung der Fragestellung ist dabei ebensowenig übersehen, wie die gesundheitlichen Fragen, die sich auf diesem Gebiete ergeben. Sehr wertvoll sind auch die programmatischen Mitteilungen über die Rauchbekämpfungen, ferner die Erörterung der gegenwärtigen Kenntnisse über Ausbreitung, Zerstäubung, Entzündung von Rauch und Staub.

Die Diskussion wurde eingeleitet und begründet durch WHYTLAW-GRAY, der auf dem Gebiet der dispersen Systeme in Gasen Pionierarbeit geleistet hat. Ihm ist offenbar auch die klare Aufgliederung und die Reichhaltigkeit des durch namhafte Forscher vermittelten Stoffes zu verdanken. Die Schrift enthält 55 Beiträge, von denen nahezu jeder eingehend diskutiert wird.

Die vorliegende Zusammenfassung der Generaldiskussion ist in ihrer Übersichtlichkeit und in der Vollständigkeit, mit der sie auch die jüngsten Erfahrungen auf diesem Gebiet berücksichtigt, eine wahre Fundgrube für jeden, der auf diesem Gebiet tätig ist, und bietet darüber hinaus zahlreiche Anregungen und Ausblicke auch für Gebiete, die mit dem Thema nicht in unmittelbarer Beziehung stehen. Die Schrift ist ein sehr wertvolles, vorzüglich ausgestattetes Werk. *Thießen.*

Chikashige, M., Oriental Alchemy. Alchemy and Other Chemical Achievements of the Ancient Orient. The Civilization of Japan and China in Early Times as Seen from the Chemical Point of View. X, 102 S. Tokyo: Rokakuho Uchida 1936.

Das ursprünglich in japanischer Sprache geschriebene Büchlein über die Alchemie des fernen Ostens ist durch Prof. NOBUJI SASAKI ins Englische übersetzt worden. Verfasser und Übersetzer haben ein umfangreiches Kapitel über die Alchemie des Westens nicht mit übernommen, weil sie die europäischen Leser nur

mit der wenig bekannten chemischen Arbeit in der Frühzeit Chinas und Japans vertraut machen wollten. In drei Hauptteilen wird über chinesische Alchemie, über Bronzen und über japanische Schwerter berichtet. Zahlreiche gute Bilder und viele Analysenzahlen unterstützen den angenehm lesbaren Text.

Alchemie ist in China schon sehr früh getrieben worden; angeblich soll bereits im 5. Jahrhundert v. Chr. LAO TZU sich damit beschäftigt haben. LAO TZU hat die Lehre vom Tao ins Leben gerufen, die ihren vollkommenen Anhängern ewiges Leben verleihen sollte. Wer dieses Ziel nicht mit dem schwierigen Befolgen weitgehender Vorschriften für den Lebenswandel erreichen konnte, der suchte durch physikalisch-chemische Mittel zum Ziel zu kommen, vor allem durch Unsterblichkeitsmedizinen. Für die chinesischen Alchemisten war die eigentliche Aufgabe das Herstellen einer solchen Unsterblichkeitsmedizin. So ist es zu verstehen, daß der Name des LAO TZU bereits mit der Alchemie verknüpft wurde. Die erste sicher erkennbare Gestalt in der chinesischen Alchemie ist KO HUNG um die Wende des 3. zum 4. Jahrhundert n. Chr., dessen großes Sammelwerk Pao Pu Tzu in seiner ersten Hälfte eingehend die Alchemie behandelt.

Weil Gold im Feuer und gegenüber allen Angriffen des Wetters unverändert bleibt, glaubten die chinesischen Alchemisten, daß durch Aufnahme des Goldes als Bestandteil der Unsterblichkeitspillen diese Beständigkeit als Eigenschaft auf den genießenden Menschen übergehe. Gold galt ihnen deshalb als wesentlicher Bestandteil der Unsterblichkeitsmedizin. Aber die Anhänger des Tao waren arm; für die Reichen war der Taoismus ohne Reiz, denn er forderte die Abkehr von allen irdischen Gütern. Die armen Jünger mußten nach Mitteln suchen, Gold künstlich herzustellen, obgleich sie es verachteten. In den Gedankengängen der westlichen und der fernöstlichen Alchemie sind grundsätzliche Unterschiede: für den chinesischen Alchemisten war das Gold nur Mittel zu einem höheren Zweck, er wollte ein hsien, ein unsterbliches, übernatürliches Wesen werden; für die Alchemie des Westens war das Gold als Metall das erstrebte Ziel, erst ziemlich spät trat der Glaube hinzu, das golderzeugende Elixier könne auch Gesundheit, langes Leben und schließlich Unsterblichkeit verleihen. In den Vorschriften für die Medizinen sind die altchinesischen Namen nicht zu enträtseln. In der Geheimniskrämerei gaben die Alchemisten des Ostens und Westens einander nichts nach. KO HUNG sagt selbst: „Viele Heilkräuter tragen dieselben Namen wie gewöhnliche Gräser. Nur der Kundige kann beurteilen, ob ein Kraut wirksam ist oder nicht.“ Nur ein einziger Rohstoff ist bei KO HUNG deutlich erkennbar, der Zinnober.

Der zweite Teil des vorliegenden Büchleins ist den Künsten gewidmet, „in denen verschiedene chemische Güter zur Befriedigung der mehr praktischen Bedürfnisse der Menschheit gewonnen werden“; er berichtet über chinesische Bronzen und japanische Schwerter. Es sind viele einzigartige Meisterstücke in Bronze erhalten, die 2000 Jahre vor unserer Zeitrechnung hergestellt worden sind. Ein Buch mit sechs Rezepten für Bronzen stammt aus dem 10. Jahrhundert v. Chr. Diese sechs Rezepte werden ausgedeutet, und die Ergebnisse werden mit zahlreichen Analysenzahlen verglichen. Bemerkenswert ist der Bleigehalt vieler Bronzen. Wunderbare Bronzespiegel sind so hart und so widerstandsfähig gegen Aufrauhen, daß sie nach 1000 Jahren noch ihre spiegelnde Fläche behalten haben, sogar beim Lagern im Erdboden, allerdings nur wenn er trocken war. „Dies ist ein ausreichendes Zeugnis dafür, daß die alten Chinesen und auch unsere Vorfahren, die so aus-

gezeichnete Meisterstücke der Werkkunst herzustellen vermochten, in der Kenntnis der Chemie recht weit vorgedrungen waren. Die Kunst, diese wundervollen Han-Spiegel zu gießen, ist seit dem Ende der T'ang-Dynastie vergessen gewesen." Der Verfasser hat sie durch physikalisch-chemische Studien in seinem Laboratorium wieder erweckt.

Auch in die Geheimnisse der alten japanischen Schmiede und Schwertfeger ist der Verfasser eingedrungen. Schon in frühen Zeiten unterschieden die Japaner Schmiedeisen, Stahl und Gußeisen. Sie kannten das Geheimnis des Entkohlens und erzeugten vorzüglichen Stahl. Die alten Schwertfeger stellten durch Zusammenschweißen verschiedener Sorten nach eigenartigen Verfahren Klingen her, die weder brachen, noch verkrümmten, aber sehr gut schnitten.

Dieses Büchlein ist ein Musterstück und Meisterstück der Zusammenarbeit geschichtlicher und praktischer Studien. *R. Winderlich.*

Weißberger, A. und Proskauer, E., Organic Solvents. Physical Constants and Methods of Purification. Oxford: At the Clarendon Press 1935. 212 S. 8°. 15.— Sh.

Ein für den Laboratoriumsgebrauch sehr nützliches Buch, das Kenntnisse in handlicher Form zusammenfaßt, die früher nur zum Teil leicht zugänglich und dann an einzelnen, oft nur dem „Kenner" bekannten Stellen des Schrifttums, verstreut waren (etwa in H. MEYERS „Analyse und Konstitutionsermittelung", in Fußnoten des OSTWALD-LUTHERschen Hand- und Hilfsbuchs usw.). Die Auswahl der behandelten 157 Stoffe ist den beiden Hauptgruppen von Benutzern (einerseits Physiko-Chemikern, andererseits Organikern) gut angepaßt. Der erste Hauptteil enthält systematische Zusammenstellungen aller physikalischen Eigenschaften, die für die Erkennung und Reinheitsprüfung jedes Stoffs in Frage kommen, sowie sonstiger für die Verwendung wichtiger Angaben, wie Flammpunkt, Autoxydation usw. Dann folgen — nach kurzen allgemeinen Bemerkungen über Reinigung, besonders über das Trocknen — nach den einzelnen Stoffen geordnet, umfangreiche Arbeitsvorschriften mit zahlreichen Literaturnachweisen. Diese selbst sind mit 60 Büchern und 1406 Zeitschriftzitaten alphabetisch geordnet; das abschließende Sachverzeichnis gibt die Gewähr, daß der Inhalt des Buchs rasch nutzbar gemacht werden kann. — Wenn auch die eigentliche allgemeine Methodik des Reinigens im Rahmen des Buchs nicht zu schildern war, bedauert man doch, daß auch hier — wie übrigens auch sonst — nicht etwas mehr quantitative Angaben über die Wirksamkeit von Fraktioniereinrichtungen zu finden sind; beim *d*-Amylalkohol (Nr. 33) hätte jedenfalls ein Hinweis auf die ausgezeichneten Arbeiten von JANTZEN nicht fehlen sollen; denn die Trennung der beiden Isomeren des Handelsprodukts, und damit die Herstellung des optisch-aktiven *d*-Amylalkohol in beliebiger Reinheit, ist heute keineswegs mehr schwierig. Die Beachtung dieser Arbeiten könnte vielen voraussichtlichen Benutzern gerade dieses Buchs viel Zeit, Mühe und oft kostbare Stoffmengen sparen. *L. Ebert.*

Vanino, L., Handbuch der präparativen organischen Chemie. 3. Aufl. Stuttgart: Enke 1937. Bd. 2: Organischer Teil. 887 S. 27 Abb. Geh. 45.— RM., geb. 48.— RM.

Ein Handbuch der präparativen organischen Chemie war so lange von großem Wert, als es Schwierigkeiten machte, die präparativen Vorschriften in der Literatur

aufzufinden. Nachdem jetzt die 4. Auflage des „Beilstein" nahezu vollständig erschienen ist, wird man sich in erster Linie an dieses Standardwerk um Rat wenden. Dadurch verliert ein Handbuch wie das vorliegende natürlich erheblich an Bedeutung; daher werden von nun ab hauptsächlich Sammlungen von der Art wie die vorbildlichen „Organic Syntheses", die kritisch durchgearbeitete Vorschriften bringen, neben dem Beilstein benutzt werden. Die 3. Auflage des „Vanino" erscheint also in einem wenig günstigen Augenblick; sie wird sich aus den genannten Gründen nur dort behaupten können, wo kein Beilstein zur Verfügung steht.

Obwohl der Verfasser sich bemüht hat, alte Vorschriften auszumerzen und neue zu bringen, so ist ihm das doch nicht durchweg gelungen. An einer Reihe von Stichproben konnte der Referent feststellen, daß verschiedentlich moderne Verfahren entweder fehlen oder als Ergänzung zu alten Vorschriften nicht berücksichtigt worden sind; zumal scheinen dabei die neuen amerikanischen Arbeiten nicht gebührend zur Geltung gekommen zu sein. Heute wird niemand mehr Maleinsäure aus Äpfelsäure, Cyclohexylchlorid aus Cyclohexan und Chlor, oder α-Hydrindon aus Hydrozimtsäurechlorid darstellen. Für Glyoxal ist nur ein — und wohl nicht das vorteilhafteste — Darstellungsverfahren angegeben, beim Diazomethan fehlt das wichtige Verfahren der Darstellung aus Nitrosomethylharnstoff; Piperonal wird besser aus Safrol als aus Piperinsäure gewonnen. Für Acridon dient heute als Ausgangsmaterial Diphenylamin-*o*-carbonsäure, nicht Amido-benzophenon (wie statt Amino-benzophenon gesagt wird; der veraltete Name Amido- findet sich auch sonst noch durchweg). Es ist zu bedauern, daß der Wert dieses Handbuches, das sich in früheren Auflagen als ein bewährter Führer erwiesen hat, durch die Ungleichmäßigkeit, mit der neuere Vorschriften berücksichtigt worden sind, nicht unerheblich herabgemindert wird. *Hückel.*

Kortüm, G., Das optische Verhalten gelöster Elektrolyte. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von R. Pummerer, Erlangen, Neue Folge, H. 26.) Stuttgart: F. Enke 1936. 106 S. mit 13 Abt. 8°. Geh. 8.20 RM., für Abonn. 7.20 RM.

Optische Beobachtungen haben in der Entwicklung der Ansichten über die chemischen Dissoziationsgleichgewichte der starken Elektrolyte und über die Ionenkräfte geschichtlich eine höchst bedeutsame Rolle gespielt, hauptsächlich allerdings bei den Forschern, die von der chemischen Seite her an das Gebiet herangetreten sind (zuerst bei A. A. Noyes und N. Bjerrum). Der Chemiker erblickte ja von jeher in einem äußerlich auffallenden Wechsel der Farbe einen Hinweis auf eine tiefgreifende Änderung der Bindungsverhältnisse, d. h. im allgemeinen auf eine Änderung in der Hauptvalenzverkettung oder in der koordinativen Zuordnung. Die von Kortüm klar und übersichtlich abgefaßte Übersicht ist sehr geeignet, in die Probleme dieses Gebiets einzuführen, die durch die Ausdehnung der Versuchsergebnisse und besonders durch die Steigerung der Leistungsfähigkeit der Meßmethoden gerade in den letzten Jahren wesentlich verwickelter geworden sind. Nach einer kurzen allgemeinen Übersicht werden im einzelnen besprochen: Refraktion, Absorption, Fluorenscenzauslöschung, optische Drehung, Smekal-Raman-Effekt und die Rolle des Lösungsmittels; der Literaturnachweis ist sehr gut ausgewählt. — Hat man mit Ionenlösungen zu tun, deren Konzentration über der — oft äußerst niedrigen — Grenzkonzentration der Debye-Hückelschen

Näherung liegt, so erhebt sich immer zuerst das Bedürfnis nach einwandfreier Ermittlung der chemischen Konstitution der Lösungen. Gegenüber den so mannigfach verschiedenen Möglichkeiten werden sich die optischen Methoden, kritisch angewandt, auch in Zukunft als das brauchbarste Werkzeug erweisen, wie ja auch der Verfasser selbst seit der Niederschrift der Monographie neue interessante Ergebnisse über den Zustand hochmolekularer Elektrolyte durch Anwendung leistungsfähiger optischer Methoden erhalten konnte. *L. Ebert.*

Blüh, O., Einführung in die Physik. Berlin: Gebrüder Bornträger 1937. 582 S. 543 Abb. im Text. Geh. 16.— RM., geb. 18.20 RM.

Das vorliegende Buch ist ein neues Lehrbuch der Physik. Es behandelt das Gebiet in einem solchen Umfang, wie es etwa in dem üblichen großen Hauptkolleg über Experimentalphysik geboten wird. Von den Methoden der höheren Mathematik wird Gebrauch gemacht, wenn auch nur in geringem Maße, wie es eben zu einer präzisen Formulierung gewisser Zusammenhänge unbedingt nötig ist. Außerdem ist gleich in dem einleitenden Kapitel unter der Überschrift „Einige mathematische und geometrische Bemerkungen" eine kurze zusammenfassende Darstellung des notwendigsten mathematischen Apparats gegeben, die gewiß von manchen Lesern dankbar hingenommen werden wird.

Der erste Teil des Buches, der zwei Drittel des Umfangs ausmacht, bringt eine geschlossene Darstellung der Mechanik, Akustik, Wärmelehre, Elektrizität und Optik in ihrem klassischen Umfang. Dann folgt ein zweiter Teil, der überschrieben ist „Die Konstitution von Materie und Energie" mit dem Untertitel „Korpuskularphysik". In diesem Teil sind vor allem die neuen und neuesten Erkenntnisse der Physik zusammengefaßt. Diese Trennung in zwei Teile, die ja auch schon in einem anderen Lehrbuch der Physik in ähnlicher Form durchgeführt ist, scheint sich also als notwendig zu erweisen. Sie bedingt an manchen Stellen eine größere Zahl wechselseitiger Verweise zwischen den beiden Teilen. Dann folgt ein dritter Teil von 42 Seiten Umfang über „Umfang und Bedeutung der physikalischen Wissenschaft". Dieser Teil bietes vieles, was man in ähnlichen Lehrbüchern der Physik nicht findet. Es wird das Verhältnis der Physik zur Philosophie, zur Biologie, zu den anderen naturwissenschaftlichen Nachbargebieten und zur Technik behandelt. Den Abschluß dieses Teils bilden Abschnitte über „Stätten und Schulen der Physik", eine recht ausführliche Tafel zur Geschichte der Physik und schließlich eine Zusammenfassung über „Literatur zum Weiterstudium".

Das Buch kann als preiswert und gut ausgestattet bezeichnet werden und wird sicher einen Leserkreis unter solchen Naturwissenschaftlern und Technikern finden, die ein größeres Kolleg über Experimentalphysik hören oder gehört haben.
M. Czerny.

Nikitin, W., Die Fedorow-Methode. Berlin: Gebr. Borntraeger 1936. IV, 109 S. 41 Abb. im Text, 7 Tafeln. Geh. 12.20 RM.

Der Verfasser, der ein Schüler von Fedorow ist, hat das vorliegende Buch über die Anwendung des Polarisationsmikroskops mit Universaldrehtisch auf Grund jahrzehntelanger eigener Erfahrung und Forschungsarbeit verfaßt. Neben dem Buch von M. Berek „Mikroskopische Mineralbestimmung mit Hilfe der Universaldrehtischmethoden" (Berlin 1924) und von M. Reinhard „Universaldrehtisch-

methoden" (Basel 1931) ist das Buch von NIKITIN nunmehr das dritte in deutscher Sprache, das sich speziell mit diesem Gegenstand beschäftigt. NIKITINS Buch unterscheidet sich in seinem Inhalt zum Teil recht erheblich von den beiden anderen genannten Werken, so daß es nicht nur allein für sich, sondern auch als Ergänzung zu den Büchern von BEREK und REINHARD als eine wertvolle Bereicherung der wissenschaftlichen Literatur zu begrüßen ist.

In den einleitenden Abschnitten erläutert der Verfasser zunächst die historische Entwicklung der FEDOROW-Methode, es folgen dann die Justierung und Handhabung des Universaldrehtisches, die einzelnen Methoden zur Ermittlung der optischen und morphologischen Konstanten von Kristallen im Dünnschliff und schließlich im letzten Abschnitt die spezielle Anwendung der FEDOROW-Methode zur Bestimmung von Feldspaten.

Das Buch ist reich mit Figuren und Diagrammen ausgestattet, die zum Teil vom Verfasser selbst ausgearbeitet worden sind.

Das klargeschriebene Buch bietet nicht nur dem Mineralogen, sondern auch jedem Chemiker und Physiker, der die Grundlagen der Kristalloptik und der Verwendung des Polarisationsmikroskops beherrscht, eine gute Anleitung zur Benutzung des Universaldrehtisches, der ihm die Möglichkeit gibt, in kurzer Zeit die wichtigsten optischen und morphologischen Konstanten von irgendwelchen kristallisierten Stoffen mit für die meisten Zwecke genügender Genauigkeit zu ermitteln. *E. Kordes.*

Halla, F. und Mark, H., Leitfaden für die röntgenographische Untersuchung von Kristallen. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1937. XVI, 354 S. 164 Abb. im Text. Geh. 28.— RM., geb. 30.— RM.

Die Kristallstrukturbestimmung mit Röntgenstrahlen, eines der wichtigsten Hilfsmittel der modernen physikalischen Chemie, ist methodisch zu einem gewissen Abschluß gelangt, der unter anderem durch das Erscheinen der „Internationalen Tabellen" gekennzeichnet ist. Als glückliche Ergänzung dazu sind in dem vorliegenden Werk alle technischen und mathematischen Vorschriften zur Herstellung und vollen Auswertung der Aufnahmen zusammengestellt. Die langjährige Erfahrung von H. MARK auf diesem Gebiet und ein Literaturverzeichnis von 895 Nummern hat dazu beigetragen, daß von den Luftpumpen bis zu den neuesten Verfahren der Fourieranalyse kaum etwas nicht erwähnt ist. Auch die Spektroskopie ist eingehend behandelt. So dürfte das handliche Buch neben den internationalen Tabellen viel benutzt werden. Für Anfänger ist es nicht bestimmt, insbesondere soll es die einführenden Werke nicht ersetzen, sondern ergänzen. — Wohl noch häufiger als zur Bestimmung der atomaren Kristallstruktur werden die Röntgeninterferenzen zur Untersuchung von Einzelheiten des kristallinen Zustands herangezogen. Auch diese „Materialprüfung mit Röntgenstrahlen" wird behandelt, jedoch nicht immer ganz befriedigend. Z. B. ist bei der quantitativen Analyse mittels Pulverinterferenzaufnahmen die sehr wichtige Vermeidung von Extinktionseinflüssen nicht erwähnt (außerdem scheint eine Verwechslung mit der Emissionsanalyse vorzuliegen). Die Behauptung, daß sich aus der Linienbreite unmittelbar nach der BRAGGschen Gleichung die Gitterverzerrung und damit die Spannungsverteilung berechnen lasse, ist für in atomaren Dimensionen schwankende Verzerrungen, wie sie meist vorkommen, falsch. Ein Hinweis darauf, daß die (vielfach angefochtenen) Linien-

breitemessungen REGLERS sich nicht auf die von allen sonstigen Autoren benutzte Linienbegrenzung, sondern auf einen viel breiteren, photometrisch bisher nicht erfaßbaren Saum beziehen, fehlt, was jahrelange Verwirrung anrichten wird. Es zeigt sich wohl auch hier, daß man die Materialprüfung nicht mehr als Anhang zur Strukturbestimmung behandeln kann, sondern daß sie ein besonderes, genau so viel Scharfsinn und Kritik wie diese erforderndes Gebiet darstellt.

U. Dehlinger.

Strebinger, R., Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. I. Teil. Leipzig und Wien: Franz Deuticke 1936. Geh. 2.80 RM.

Das Buch, das kein Lehrbuch sein will, sondern nur Unterlage für das analytische Praktikum, erscheint empfehlenswert. Auf knappem Raum werden Gewichtsanalyse, Elektro- und Gasanalyse behandelt. Der Nachdruck liegt auf dem gravimetrischen Abschnitt, dessen Anordnung nach didaktischen Gesichtspunkten erfolgte und in der Auswahl der Methoden Vertrautheit auch mit den moderneren Verfahren erkennen läßt. Rezeptmäßige Darstellung wurde verständnisvoll vermieden.

Der elektroanalytische Teil beschränkt sich auf das Grundsätzliche und wenige Beispiele, ähnliches gilt auch von den Abschnitten Gasanalyse. Hier hat wohl das hübsche Büchlein von G. JANDER als Vorlage gedient. Ref. vermißte den Hinweis auf die Unzulänglichkeiten der Explosionsmethode, die vermutlich aus Tradition vorzugsweise behandelt wurde. Das sinnreich konstruierte Gasometer stammt übrigens von RECKLEBEN. *Fr. Hein.*

Thieler, E., Technische Fortschrittsberichte: Schwefel. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1936. Geh. 8.— RM., geb. 9.— RM.

Der vorliegende Band der bekannten Sammlung entspricht in besonderer Weise dem Zweck und Ziel derselben, nämlich in kurzer übersichtlicher Form über die neuere Entwicklung der einzelnen Zweige der chemischen Technik zu unterrichten. Viele Fachgenossen werden es begrüßen, so vorbildlich über ein derartig interessantes und wichtiges Gebiet informiert zu werden ohne sich dabei übermäßig finanziell belasten zu müssen. Der Inhalt umfaßt Eigenschaften, Vorkommen und Gewinnung, sowie Reinigung des Schwefels; darauf werden Schwefelqualitäten, Verwendung und wirtschaftliche Bedeutung behandelt.

Sehr bemerkenswert erscheint die eingehende Berücksichtigung der modernen Gewinnungsverfahren, von denen in Deutschland vor allem diejenigen interessieren, die auf der Entschwefelung der Industriegase beruhen und die auf Grund der anschließenden wirtschaftlichen Betrachtungen die Möglichkeit bieten, uns künftig gänzlich unabhängig vom ausländischen Elementarschwefel zu machen.

Fr. Hein.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 37. 1200.

Über die Löslichkeit und Fällbarkeit hochmolekularer Stoffe.

163. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen[1]).

Von

G. V. Schulz.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 5. 37.)

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, für hochmolekulare Stoffe einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Löslichkeit, dem Molekulargewicht und der Menge eines der Lösung zugesetzten weiteren Stoffes (Fällungsmittel) zu finden.

Die Verschiebung des Teilungsverhältnisses eines zwischen zwei flüssigen Phasen verteilten Stoffes durch Zusatz von Fällungsmittel zu der einen Phase liefert ein übersichtliches Modell des Fällungsvorgangs. Zwischen dem Teilungsverhältnis, dem Molekulargewicht des gelösten Stoffs und der Konzentration des Fällungsmittels läßt sich eine quantitative Beziehung ableiten und experimentell bestätigen.

Die Aufstellung einer analogen Beziehung für die Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen Lösung und Bodenkörper kann nur näherungsweise durchgeführt werden. Es ergibt sich dabei für die Löslichkeit c

$$c = K e^{-P(A + B\gamma)/R\vartheta}, \qquad (16)$$

worin P der Polymerisationsgrad des Gelösten, γ die Konzentration des Fällungsmittels, ϑ eine Temperaturfunktion, A, B und K Konstanten sind.

Aus dieser Löslichkeitsgleichung ergeben sich eine Reihe einfacher Beziehungen zwischen je zwei Variablen: z. B. zwischen Löslichkeit und Konzentration des Fällungsmittels, dem Molekulargewicht und der zur Fällung notwendigen Menge des Fällungsmittels, dem Molekulargewicht und der Löslichkeit des hochmolekularen Stoffes.

Die Gleichungen werden experimentell bestätigt. Eine neue Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten auf Grund der Fällbarkeit wird angegeben. Es ergeben sich Folgerungen über den Lösungszustand der hochmolekularen Stoffe.

Einleitung.

Bei der Bearbeitung hochmolekularer Stoffe, besonders ihrer Reinigung und Fraktionierung macht man sich häufig die Tatsache zunutze, daß diese eine vom Molekulargewicht abhängige Löslichkeit haben. Die hochmolekularen Vertreter einer polymerhomologen Reihe sind allgemein in weniger Lösungsmitteln löslich als die niedermolekularen, und man braucht zu ihrer Ausfällung eine geringere

[1]) 162. Mitteilung: STAUDINGER, H. und SORKIN, CH., Ber. dtsch. chem. Ges. 70 (1937) im Druck.

Menge eines Fällungsmittels. Besonders gut untersucht ist die Löslichkeit in der polymerhomologen Reihe der Polystyrole. Nach den Messungen von HEUER[1]) sowie STAUDINGER und HEUER[2]) liegen hier etwa folgende Verhältnisse vor: Das monomere Styrol löst sich in fast allen organischen Lösungsmitteln, das Hexastyrol ist in Methanol nicht mehr löslich, beim Polymerisationsgrad 7 hört die Löslichkeit in Äthanol, beim Polymerisationsgrad 30 in Butanol, etwa beim Polymerisationsgrad 50 in Aceton auf usw. Die höheren Polymerisationsgrade (100 bis 10000) endlich sind nur in einer beschränkten Anzahl von Lösungsmitteln löslich. Ein weiteres instruktives Beispiel sind die von STAUDINGER und HUSEMANN untersuchten hochmolekularen Stärken[3]).

Die Ursache für die mit wachsendem Molekulargewicht abnehmende Tendenz, in Lösung zu gehen, liegt darin, daß der Unterschied der potentiellen Energie, die ein Molekül in zwei verschiedenen Phasen besitzt, mit seiner Größe ansteigt (vgl. z. B. M. DUNKEL[4])), daß dagegen der Betrag an kinetischer Energie, der einem Molekül zur Überwindung derartiger Phasengrenzenergien zur Verfügung steht, unabhängig von seiner Größe (im Durchschnitt kT) ist. Auf diese Verhältnisse hat besonders BRÖNSTED hingewiesen[5]). Rechnen wir die potentielle Energie nicht pro Mol, sondern pro Mengeneinheit des zu lösenden Stoffes, so können wir sagen, daß dieser beim Lösungsvorgang eine um so größere Schwelle potentieller Energie überwinden kann, je kleiner seine Moleküle sind. Der Steigerung seiner potentiellen Energie entspricht dann eine negative Lösungswärme. Unendlich große Moleküle hingegen können sich nur lösen, wenn ihre potentielle Energie im gelösten Zustand kleiner oder ebenso groß ist wie im ungelösten Zustand. Wenn sie überhaupt in Lösung gehen, so können sie das daher nur mit positiver oder verschwindender Wärmetönung[6]). Zwischen den niedermolekularen Stoffen und solchen

[1]) HEUER, W., Diss., Freiburg i. Br. 1930. [2]) STAUDINGER, H., Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin: J. Springer 1932 (im folgenden als „Buch" zitiert). [3]) STAUDINGER, H. und HUSEMANN, E., Liebigs Ann. Chem. **527** (1937) 202. [4]) DUNKEL, M., Z. physik. Chem. (A) **138** (1928) 42. [5]) BRÖNSTED, J. N., Z. physik. Chem. (A) BODENSTEIN-Festband (1931) 279; BRÖNSTED und WARMING, Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 343; BRÖNSTED und COLMANT, Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 381. [6]) Die bisher gemachten Messungen stehen hiermit in Übereinstimmung. So fanden LIEPATOW und PREOBRAGENSKAJA positive Lösungswärme für Acetylcellulose in Methylacetat (Kolloid-Z. **68** (1934) 324). — OKAMURA findet für Nitro-, Acetyl- und Äthylcellulose in einer Reihe von Lösungs-

mit praktisch unendlich großen Molekülen muß ein Übergangsgebiet existieren, in dem eine charakteristische Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht auftritt, und das im folgenden behandelt wird.

Wie aus einer Untersuchung von STAUDINGER und HEUER[1]) hervorgeht, ist dieses Gebiet von erheblicher Ausdehnung und umfaßt Molekulargewichte von der Größenordnung 10^3 bis 10^6. Die Autoren bestimmten an einer Reihe von Polystyrolen mit Molekulargewichten von 2400 bis zu einigen 100000 die kleinsten Mengen Fällungsmittel, die man deren Lösungen zusetzen muß, um Fällung zu erzielen. Die Abhängigkeit dieser Menge vom Molekulargewicht ergibt eine charakteristische Kurve. Die auf diese Weise bestimmte Fällbarkeit ist, wie STAUDINGER und HEUER ausführen, ein besseres Maß für die Löslichkeit eines hochmolekularen Stoffs als die sonst hierfür verwendete Gleichgewichtskonzentration, weil letztere in polymerhomologen Gemischen — und hochmolekulare Stoffe liegen fast stets als solche vor[2]) — eine schwer eindeutig zu definierende Größe ist.

Die Verwendung von Lösungsmittel—Fällungsmittel-Gemischen zur Untersuchung von Löslichkeitsfragen hat noch einen weiteren Vorteil gegenüber der Anwendung reiner Lösungsmittel. Die „Lösefähigkeit" verschiedener reiner Lösungsmittel unterscheidet sich immer um bestimmte und nicht beeinflußbare Beträge, während wir durch Variation der Konzentration eines Gemisches dessen „Lösefähigkeit" willkürlich abstufen und vor allem stetig verändern können. Hinzu kommt noch, daß für hochmolekulare Stoffe in der Regel nur eine sehr beschränkte Anzahl reiner Lösungsmittel zur Verfügung steht.

Im folgenden ist beabsichtigt, einige Ansätze zu einer quantitativen Erfassung der oben beschriebenen Lösungs- und Fällungs-

mitteln in etwa 20% iger Lösung durchweg positive Verdünnungswärmen (Kolloid-Z. **65** (1933) 175). Vgl. auch die Messungen im Abschnitt IIa dieser Arbeit. Aus der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Drucks von Nitrocellulose in Aceton und Polystyrol in Toluol, die der Verfasser bestimmte, ergeben sich auch für diese beiden Systeme bei Konzentrationen von 1 bis 3% positive Verdünnungswärmen. (Vorläufige Mitteilung: Z. angew. Ch. **49** (1936) 863; eine ausführliche Besprechung erscheint im nächsten Band dieser Zeitschr.) Weitere Literatur bei EIRICH, F. und MARK, H., Erg. exakt. Naturwiss. **15** (1936) 23.

[1]) STAUDINGER, H. und HEUER, W., Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 129.
[2]) STAUDINGER, H., Buch S. 7; SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27.

erscheinungen zu geben. Ein eingehendes Verständnis der mit der Löslichkeit hochmolekularer Stoffe zusammenhängenden Vorgänge hätte nicht nur erhebliches theoretisches Interesse, sondern würde auch die Grundlagen für eine quantitative Behandlung der Fraktionierung und Trennung dieser Stoffe geben, die deren experimentelle Bearbeitung in verschiedener Hinsicht fördern könnte.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt. Im 1. Abschnitt wird die Verteilung eines hochmolekularen Stoffs zwischen zwei flüssigen Phasen untersucht. Es wird gezeigt, wie sich das Molekulargewicht des Gelösten und der Zusatz eines dritten Stoffs (Fällungsmittel) auf das Verteilungsgleichgewicht auswirkt. Im 2. Abschnitt wird versucht, die Betrachtung auf das Gleichgewicht zwischen Lösung und Bodenkörper auszudehnen. Es tritt hierbei die Schwierigkeit auf, daß sich der Aggregatzustand des Bodenkörpers bei hochmolekularen Stoffen nicht eindeutig festlegen läßt. Eine exakte Lösung erweist sich deshalb als vorläufig nicht durchführbar, jedoch kann eine Näherungsgleichung entwickelt werden, die alle wesentlichen Variablen enthält. Im 3. Abschnitt wird gezeigt, wie sich diese angenäherte „Löslichkeitsgleichung" in eine Reihe sehr einfacher Beziehungen zwischen je zwei Variablen zerlegen läßt, die experimentell nachgeprüft werden können. Diese Nachprüfung an Hand des vorliegenden Materials sowie einiger neuer Versuche ergibt eine befriedigende Übereinstimmung.

I. Die Verteilung eines hochmolekularen Stoffes zwischen zwei flüssigen Phasen.

a) Der Einfluß des Polymerisationsgrads.

Den ersten Ansatz für eine rechnerische Behandlung der Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht gab BRÖNSTED[1], indem er die Löslichkeit als einen Sonderfall von Phasenverteilungen auffaßte. Er nimmt zum Ausgangspunkt die BOLTZMANNsche Gleichung für das Konzentrationsverhältnis eines Stoffs zwischen zwei Phasen, in denen sich seine potentielle Energie um den Betrag E pro Mol unterscheidet. Ist der Stoff in beiden Phasen in genügender Verdünnung vorhanden, so gilt

$$c_1/c_2 = e^{-E/RT}, \quad (1)$$

wobei c_1 bzw. c_2 die Konzentrationen in den beiden Phasen bedeuten. Hier und im folgenden werden die Konzentrationen in g/l gerechnet.

[1]) BRÖNSTED, J. N., loc. cit.

Vergleichen wir zwei Stoffe, die sich zwar im Molekulargewicht, nicht aber im chemischen Bau unterscheiden, nach BRÖNSTED isochemische Stoffe, so nimmt die Übergangsenergie unter sonst gleichen Bedingungen dem Molekulargewicht proportional zu[1]). Besonders gute Beispiele für isochemische Stoffe sind die in polymerhomologen Reihen[2]) vorkommenden hochmolekularen Stoffe. Bezeichnen wir den auf ein Grundmol eines solchen entfallenden Anteil der Übergangsenergie mit ε, den Polymerisationsgrad mit P, so können wir in Anlehnung an BRÖNSTED schreiben:

$$E = P\varepsilon. \tag{2}$$

Setzen wir dieses in Gleichung (1) ein, so ergibt sich

$$c_1/c_2 = e^{-P\varepsilon/RT}. \tag{3}$$

Der Zähler repräsentiert hier die mit dem Polymerisationsgrad anwachsende potentielle Energie, der Nenner die von ihm unabhängige kinetische Energie. Je größer das Molekulargewicht bzw. der Polymerisationsgrad eines Stoffs ist, um so einseitiger wird zufolge Gleichung (3) seine Verteilung ausfallen, da dann auch kleine ε-Werte zu großen (positiven oder negativen) E-Beträgen anwachsen. Hierfür gibt BRÖNSTED in seinen erwähnten Arbeiten eine Reihe von Beispielen.

b) Der Einfluß eines Fällungsmittels auf das Verteilungsgleichgewicht.

Verteilt sich ein Stoff zwischen einer reinen Flüssigkeit und einer aus zwei Komponenten zusammengesetzten flüssigen Phase, so hängt das Verhältnis seiner Konzentrationen in den beiden Phasen von der Zusammensetzung der Mischphase ab. Besteht diese im besonderen aus einem Lösungs- und einem Fällungsmittel, so wird die Verteilung mit steigendem Zusatz von Fällungsmittel sich im Sinne einer Anreicherung in der reinen Phase verschieben. Diese Herausdrängung eines gelösten Stoffs aus einer Phase durch Zu-

---

[1]) Das wird bei verhältnismäßig kleinen Molekülen nie ganz zutreffen, da bei diesen die Endgruppen, die sich von den mittleren Gruppen mehr oder weniger unterscheiden, einen verhältnismäßig großen Anteil des Moleküls ausmachen. Nach STAUDINGER und LOHMANN (Buch, S. 293) verringert z. B. die endständige Hydroxylgruppe der Polyäthylenoxyde bis zum Polymerisationsgrad 10 deren Löslichkeit in Benzol. Bei hinreichend großen Molekülen, von denen hier hauptsächlich die Rede sein soll, ist jedoch die Wirkung der Endgruppen zu vernachlässigen. [2]) Vgl.: STAUDINGER, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 3021. Buch, S. 7; Z. angew. Ch. **49** (1936) 801.

satz eines Fällungsmittels kann als ein einfaches und übersichtliches Modell des Fällungsvorgangs dienen und Aufschluß darüber geben, in welcher Weise die Wirksamkeit des Fällungsmittels vom energetischen Standpunkt aus zu betrachten ist.

Beim Lösungsvorgang ist ε die negative Lösungswärme pro Grundmol am absoluten Nullpunkt, bzw. die potentielle Energie der gelösten Moleküle pro Grundmol bezogen auf den ungelösten Zustand. Wir können ε direkt als Maß für die Güte eines Lösungsmittels auffassen. Je niedriger ε, um so besser ist das Lösungsmittel. Die Rolle des Fällungsmittels besteht dann in erster Linie darin, daß es ε heraufsetzt, also das Lösungsmittel verschlechtert.

Im folgenden wird untersucht, in welcher Weise bei Verteilungsgleichgewichten zwischen einer reinen flüssigen Phase und einer Mischphase ε von der Konzentration der Komponenten in der Mischphase abhängt. Variieren wir die Konzentration γ der einen Komponente (Fällungsmittel) innerhalb eines nicht zu großen Intervalls, so wird es immer möglich sein, ε additiv aus zwei Inkrementen, eines für das Lösungsmittel — α — und eines für das Fällungsmittel — β — zusammenzusetzen:

$$\varepsilon = \alpha(1-\gamma) + \beta\gamma,$$

bzw. mit den neuen Konstanten $A = \alpha$ und $B = -\alpha + \beta$:

$$\varepsilon = A + B\gamma. \tag{4}$$

Die Gültigkeit dieser Gleichung läßt sich nachprüfen, wenn man sie in Gleichung (1) einsetzt. Wir finden dann

$$c_1/c_2 = e^{-P(A+B\gamma)/RT} \tag{5a}$$

bzw.

$$\ln\frac{c_1}{c_2} = -\frac{P(A+B\gamma)}{RT}. \tag{5b}$$

Der Logarithmus des Teilungsverhältnisses c_1/c_2 wäre in diesem Fall eine lineare Funktion der Konzentration des Fällungsmittels. Die Neigung dieser Geraden wäre dem Polymerisationsgrad proportional.

Löst sich der der ersten Phase zugesetzte Stoff (Fällungsmittel) merklich in der anderen Phase, so läßt sich beweisen, daß, solange für seine Verteilung zwischen den Phasen der Nernstsche Verteilungssatz gilt, die Beziehungen (4) und (5) erhalten bleiben. Bezeichnen wir die Konzentration des Fällungsmittels in den beiden Phasen mit γ_1 und γ_2, so bekommen wir statt Gleichung (5b)

$$\ln\frac{c_1}{c_2} = -\frac{P}{RT}(A + B'\gamma_1 - B''\gamma_2).$$

Nach dem NERNSTschen Verteilungssatz ist

$$\gamma_1/\gamma_2 = \text{const} = e^{-b/RT},$$

worin b eine Konstante ist. Aus den beiden Gleichungen folgt

$$\ln\frac{c_1}{c_2} = -\frac{P}{RT}[A + \gamma_1(B' - B'' e^{b/RT})]$$

bzw.

$$\ln\frac{c_1}{c_2} = -\frac{P}{RT}[A + B'\gamma_1(1 - \varkappa e^{b/RT})], \quad (6)$$

wobei $\varkappa = B'/B''$ im allgemeinen in der Größenordnung 1 sein wird.

Wie man sieht, werden die Gleichungen (5) und (6) identisch, wenn man $B = B'(1 - \varkappa e^{b/TR})$ setzt. Also bei konstanter Temperatur gehorcht die Verteilung auch dann der Gleichung (5), wenn das „Fällungsmittel" in beiden Phasen löslich ist. Die Temperaturabhängigkeit wird jedoch in diesem Fall zufolge Gleichung (6) wesentlich komplizierter. Sie kann je nach dem Vorzeichen und den Zahlenwerten der Konstanten $\varkappa$ und b stärker oder schwächer sein, als nach Gleichung (5) zu erwarten wäre.

Zur Nachprüfung von Gleichung (4) und (5) wurden einige orientierende Messungen an Polyäthylenoxyden gemacht, deren Ergebnisse kurz mitgeteilt seien. Das Polyäthylenoxyd ist ein gutes Beobachtungsobjekt für derartige Verteilungsversuche, da es in Chloroform und Wasser, zwei miteinander praktisch nicht mischbaren Flüssigkeiten, gut löslich ist. Versucht man, das Polyäthylenoxyd zwischen diesen beiden Lösungsmitteln zu verteilen, so bekommt man gleich ein gutes Beispiel für die Einseitigkeit der Verteilungen hochmolekularer Stoffe. Stellt man sich z. B. eine 1%ige Lösung eines Polyäthylenoxyds vom Molekulargewicht 20000 in Chloroform her und schüttelt es längere Zeit mit dem zehnfachen Volumen Wasser, so findet man nachher, daß die Substanz quantitativ im Chloroform geblieben ist. Zum gleichen Ergebnis kommt man, wenn man das Polyäthylenoxyd vorher im Wasser löst.

Um den Einfluß eines dritten Stoffs auf das Teilungsverhältnis zu prüfen, wurde dem Chloroform Benzol zugesetzt, in dem sich höhere Polyäthylenoxyde nicht lösen. Bei steigender Benzolkonzentration wird das Polyäthylenoxyd mehr und mehr in die wässerige Phase herübergedrängt. Der Versuch wurde an zwei Polyäthylenoxyden mit den Molekulargewichte 5000 und 20000 ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt und in Fig. 1 graphisch aufgetragen.

Tabelle 1. Teilungsverhältnisse zweier Polyäthylenoxyde zwischen Wasser (Index 1) und einer Mischung von Chloroform und Benzol (Index 2) bei verschiedenen Mischungsverhältnissen.

Volumprozente Benzol	$M = 20000$		$M = 5000$	
	c_1/c_2	$\log(c_1/c_2)$	c_1/c_2	$\log(c_1/c_2)$
48	—	—	3·8	0·58
50	150	2·175	1·6	0·2
52	1·84	0·265	0·5	−0·3
54	0·06	−1·22	0·172	−0·765

Wie man sieht ist die Beziehung (5) recht gut erfüllt, da die beiden Meßreihen Gerade ergeben. Die Neigungen der beiden Geraden verhalten sich wie $^1/_{3,4}$, während sich die Polymerisationsgrade wie $^1/_4$ verhalten. Auch dies steht in befriedigender Übereinstimmung mit Gleichung (5). Hieraus folgt, daß die Wirkung des Fällungsmittels durch Gleichung (4) in erster Näherung gut erfaßt wird.

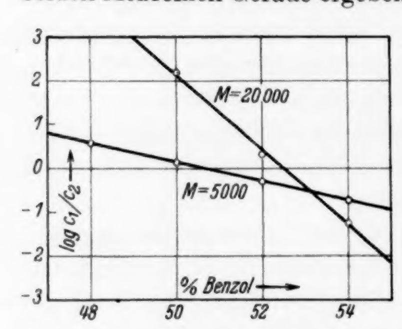


Fig. 1. Logarithmus des Teilungsverhältnisses zweier Polyäthylenoxyde zwischen Chloroform-Benzol u. Wasser bei verschiedenem Benzolgehalt.

Die beiden Geraden der Fig. 1 müßten sich eigentlich auf der Nullachse schneiden, da für $\varepsilon = 0$ das Teilungsverhältnis unabhängig vom Polymerisationsgrad gleich 1 wird. Die Abweichung des Schnittpunkts von der Nullachse in unseren Versuchen ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Temperatur in den beiden Meßreihen um 10° differierte. Die Versuche werden jetzt in größerem Maßstabe durchgeführt. Es wird dabei vor allem geprüft, ob auch für den Fall, daß γ über einen größeren Bereich variiert die lineare Beziehung (4) gültig bleibt, oder ob in die Gleichung noch höhere Potenzen von γ einzuführen sind.

Bestimmt man Verteilungsverhältnisse bei höheren Konzentrationen des gelösten Stoffs, so muß man in Gleichung (3) statt der Konzentrationen die Aktivitäten einsetzen. Wir erhalten dann

$$c_1 f_1 / c_2 f_2 = e^{-P\varepsilon/RT}, \qquad (7)$$

worin f die Aktivitätsfaktoren bedeuten, die im allgemeinen, wie aus osmotischen Versuchen hervorgeht[1]), vom Molekulargewicht des Gelösten, vom Lösungsmittel und der Konzentration abhängen. Man könnte versuchen, die Aktivitätsfaktoren durch Messung des

[1]) SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317.

osmotischen Drucks zu bestimmen, wobei es aber nicht völlig sicher, wenn auch wahrscheinlich ist, daß die osmotischen Faktoren mit denen übereinstimmen, die bei der Phasenverteilung auftreten.

Um einen vorläufigen Eindruck von der Größenordnung dieser Aktivitätsfaktoren und ihrer Abhängigkeit vom Molekulargewicht und der Konzentration zu geben, sind in Fig. 2 die aus osmotischen

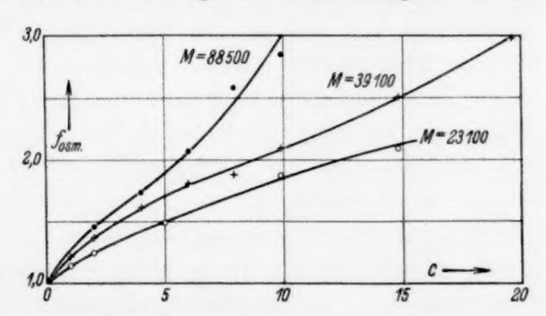


Fig. 2. Osmotische Aktivitätsfaktoren einiger Polyäthylenoxyde in wäßriger Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration.

Messungen[1]) berechneten Aktivitätsfaktoren dreier Polyäthylenoxyde aufgetragen. Sie sind aus den gemessenen osmotischen Drucken nach der Gleichung

$$f_{\text{osm.}} = \frac{p/c}{\lim\limits_{c \to 0} p/c}$$

berechnet. Hierin ist p der osmotische Druck. Wie die Fig. 2 zeigt, nehmen die Aktivitätsfaktoren bereits in kleinen Konzentrationen merklich von 1 abweichende Werte an.

Bei der Berechnung der Aktivitätsfaktoren nach obiger Gleichung ist das VAN 'T HOFFsche Gesetz als ideales Gesetz zugrunde gelegt. E. HÜCKEL[2]) schlägt in einer neueren Arbeit vor, als ideale Lösungen solche zu bezeichnen, in denen die thermodynamisch besser begründbare logarithmische Abhängigkeit des osmotischen Drucks von der Konzentration auftritt. Bei Stoffen mit sehr hohen Molekulargewichten geht indessen die „thermodynamische" Gleichung für den osmotischen Druck praktisch vollständig in die VAN 'T HOFFsche über, da bei der Reihenentwicklung des Logarithmus von c bereits das quadratische Glied sehr klein wird[3]).

Wir wählen hier für die Aktivität keinen für alle Phasen eines Systems durchgehend gültigen Bezugszustand, sondern bestimmen diesen für jede Phase einzeln derart, daß für verschwindende Konzentration die Aktivität gleich der Konzentra-

---

[1]) SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317. [2]) HÜCKEL, E., Z. Elektrochem. **42** (1936) 753. [3]) SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (A) **160** (1932) 409. KRATKY, O. und MUSIL, A., Z. Elektrochem. **43** (1937) 326.

tion wird[1]). Die so berechneten Aktivitäten sind also nicht in allen miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen gleich, sondern unterscheiden sich um die e-Potenzen der durch RT dividierten Übergangsenergien (vgl. z. B. Gleichung (7)).

II. Das Gleichgewicht zwischen Lösung und Bodenkörper.

Gehen wir zu den Gleichgewichtsverhältnissen zwischen einer Lösung und ihrem Bodenkörper über, so finden wir hier nicht mehr so einfache Verhältnisse vor, wie bei der Verteilung eines gelösten Stoffs zwischen zwei Flüssigkeiten. Es ist jedoch zu erwarten, daß die hierbei gültigen Beziehungen den bisher untersuchten ähnlich sind, da beim Übergang eines Moleküls vom festen in den gelösten Zustand zum mindesten qualitativ analoge Verhältnisse auftreten müssen wie beim Übergang eines solchen zwischen zwei flüssigen Phasen.

Leider tritt bei der Ableitung einer der Gleichung (5) entsprechenden Beziehung zwischen der Löslichkeit, dem Molekulargewicht und der Menge des Fällungsmittels bei hochmolekularen Stoffen die Schwierigkeit auf, daß es zunächst unbestimmt ist, welchen Aggregatzustand man dem Bodenkörper zuzuschreiben hat. Hochmolekulare Stoffe haben bekanntlich die Eigenschaft, in den Lösungsmitteln, in denen sie beschränkt löslich sind (bzw. in denen ihre niederen Homologen löslich sind) zu quellen[2]), und zwar ist, wie noch im folgenden gezeigt wird, der Quellungsgrad oft derart hoch, daß der Bodenkörper den Charakter einer zwar zähen aber immerhin beweglichen Flüssigkeit annimmt. Die Ausfällung eines hochmolekularen Stoffs gewinnt daher oft eher den Anschein der Neubildung einer flüssigen Phase, als den der Auskristallisation eines festen Stoffes.

Deshalb scheint mir gegenwärtig (bevor der Zustand des Bodenkörpers aufgeklärt ist) eine exakte Lösung des Problems auf theoretischem Wege nicht durchführbar. Im folgenden wird aber gezeigt, daß man eine in einem ziemlich großen Bereich gültige Näherungslösung erreichen kann, wenn man die Möglichkeiten durch zwei voneinander unabhängige Grenzbetrachtungen einengt. Die erste Betrachtung (a) geht vom Bodenkörper als einem Festkörper aus, die zweite (b) faßt den Bodenkörper als eine flüssige Phase auf, in der der hochmolekulare Stoff normal gelöst ist. Auf Grund dieser beiden Grenzbetrachtungen läßt sich der Einfluß der wichtigsten

[1]) Vgl.: Lewis-Randall, Thermodynamik. Wien 1927. S. 218 bis 219.
[2]) Staudinger, H., Buch, S. 186, 292. Erbring, H. und Sakurada, K., Kolloid-Z. **73** (1935) 191.

Variablen so weit abschätzen, daß man eine Näherungsgleichung aufstellen kann, die, wie im Abschnitt III gezeigt wird, mit den Versuchen in befriedigender Übereinstimmung steht.

a) Der Bodenkörper als Festkörper.

Sehen wir den Bodenkörper als einen festen Körper an, so liegt es nahe, die Gleichgewichtsbedingung auf statistischem Wege abzuleiten. Man kann dann von der Gleichung

$$\frac{N_L}{N_B} = \frac{\Phi_L}{\Phi_B} e^{-E/RT} \tag{8}$$

ausgehen, in der N_L bzw. N_B die Anzahlen der Moleküle in der Lösung bzw. im Bodenkörper und Φ_L und Φ_B die ihnen darin zur Verfügung stehenden Phasenvolumina bedeuten. Der Vorteil dieser Betrachtung liegt in der Analogie der Gleichung (8) zu der für flüssige Phasen gültigen Gleichung (5), die sich besonders in der e-Potenz äußert. Für letztere könnte man dann wieder $E = P(A + B\gamma)$ einsetzen. Die Auswertung der Gleichung (8) macht jedoch Schwierigkeiten, da in ihr die Frequenz der Molekülschwingungen im Bodenkörper auftritt[1]), deren Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad ohne sehr spezielle Annahmen vorläufig nicht angegeben werden kann.

Weiter führt hier eine thermodynamisch begründete Beziehung zwischen der Löslichkeit fester Körper und ihrer Lösungswärme[2]), die ja in engem Zusammenhang mit der potentiellen Energie steht. Für ideale Lösungen, deren Lösungswärme gleich der Schmelzwärme des gelösten Stoffes ist, gilt

$$\ln N_2 = \frac{\lambda_s}{RT} \cdot \frac{T_s - T}{T_s}. \tag{9}$$

N_2 ist hier der Molenbruch des Gelösten, λ_s die molekulare Schmelzwärme, T_s der Schmelzpunkt. Nun können hochmolekulare Lösungen aus verschiedenen Gründen (besonders wegen ihrer positiven Lösungswärmen)[3]) nicht als ideale Lösungen angesehen werden. Für nicht ideale Lösungen geben POLANYI und EVANS[4]) sowie EVANS[5]) eine halb-

---

[1]) Vgl. etwa: HERZFELD, Kinetische Theorie der Wärme. Braunschweig 1925. S. 289. [2]) SCHRÖDER, I., Z. physik. Chem. **11** (1893) 449. HILDEBRAND, J. H., Solubility of Non Elektrolytes. New York 1936. S. 32; J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 794. [3]) Auch wegen der außerordentlich starken Abweichungen des osmotischen Drucks vom VAN 'T HOFFschen Gesetz (SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317; dort auch weitere Literatur). Vgl. auch Fig. 3 dieser Arbeit. [4]) POLANYI, M. und EVANS, M. G., Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 1333. [5]) EVANS, M. G., Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 166.

empirische Beziehung an, die eine einfache Modifikation von Gleichung (9) darstellt und für eine große Zahl von Fällen zutrifft. Er führt statt der Schmelzwärme die gemessene molare Lösungswärme Q ein und eine weitere experimentelle Konstante x und erhält

$$\ln N_2 = \frac{Q}{RT}\,\frac{T_s - T}{T_s} + x. \tag{10}$$

Die Konstante x ist für einen bestimmten Stoff unabhängig vom Lösungsmittel und in vielen Fällen so klein, daß sie vernachlässigt werden kann.

Wir können jetzt bezüglich Q die gleiche Betrachtung machen wie im vorigen Abschnitt bezüglich der potentiellen Energie. Zunächst ist wieder anzunehmen, daß die Lösungswärme pro Mol dem Molekulargewicht bzw. dem Polymerisationsgrad proportional ist. Einige orientierende Messungen hierüber, die an drei Polystyrolen mit verschiedenen Molekulargewichten[1]) in einem Calorimeter ausgeführt wurden, sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. (Die Reproduzierbarkeit beträgt etwa 10 %.) Wie man sieht, ist die Wärmetönung stark positiv. Sie ist pro Grundmol gerechnet unabhängig vom Molekulargewicht. Die molare Lösungswärme nimmt daher dem Polymerisationsgrad proportional zu, so daß bei den hochmolekularen Polystyrolen eine ganz außerordentliche große Wärmemenge pro Mol frei wird.

Tabelle 2. Abhängigkeit der totalen Lösungswärme vom Molekulargewicht bei Polystyrolen. (3 g Polystyrol + 100 cm³ Benzol).

Polymerisationsgrad	Lösungswärme pro Gramm	Lösungswärme pro Grundmol	Lösungswärme pro Mol
30	4·0 cal	415 cal	12·5 kcal
455	4·0 cal	415 cal	189 kcal
850	4·15 cal	445 cal	354 kcal

Setzen wir dem Lösungsmittel steigende Mengen eines Fällungsmittels zu, so wird die Wärmetönung zunächst geringer, dann negativ, und es tritt begrenzte Löslichkeit und schließlich Unlöslichkeit ein. Die Beziehung zwischen Lösungswärme und Konzentration des Fällungsmittels γ werden wir wieder in erster Näherung als linear ansehen können. Berücksichtigen wir die beiden besprochenen Einflüsse, so ergibt sich

$$Q = P(A' + B'\gamma), \tag{11}$$

[1]) Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch bzw. osmotisch bestimmt.

worin A' und B' wieder Konstanten sind. PA' ist die extrapolierte Wärmetönung des reinen Lösungsmittels[1]).

Nicht ganz einfach zu berücksichtigen ist der Schmelzpunkt T_s. Hochmolekulare Stoffe kommen ja im flüssigen Zustand (im eigentlichen Sinne) nicht vor. Man könnte deshalb formal ihren Schmelzpunkt als unendlich hoch ansetzen. Dadurch würde der Faktor $(T_s - T)/T_s$ in Gleichung (10) gleich 1 werden, wodurch die Beziehung zwischen Löslichkeit und Lösungswärme eine besonders einfache Gestalt annehmen würde. Möglicherweise kann man auch den Erweichungspunkt als Schmelzpunkt in Gleichung (10) einsetzen. Jedoch ist nicht bei allen hochmolekularen Stoffen ein Erweichungspunkt feststellbar, da dieser oft oberhalb des Zersetzungspunkts der betreffenden Verbindung liegt[2]).

Bei hochmolekularen Stoffen mit ihren weit auseinander liegenden Molekulargewichten ist es meist praktischer, mit der Konzentration in Gramm/Liter statt mit dem Molenbruch zu rechnen. Letzterer steht mit der Konzentration (in Gramm pro Liter Lösungsmittel) in der einfachen Beziehung[3])

$$N_2 = \frac{c\, v_{\mathrm{mol.}}}{M} = \frac{c\, v_{\mathrm{mol.}}}{M' P}, \tag{12}$$

worin $v_{\mathrm{mol.}}$ das Molvolumen des Lösungsmittels, M das Molekulargewicht des Gelösten und M' das Molekulargewicht des Grundmoleküls bedeuten. Aus den Gleichungen (10), (11) und (12) ergibt sich dann:

$$c = k P e^{\frac{P(A' + B'\gamma)}{RT} \cdot \frac{T_s - T}{T_s}}, \tag{13}$$

wobei jetzt eine Anzahl Konstanten in k zusammengefaßt sind[4]).

Dieser Ausdruck hat große Ähnlichkeit mit Gleichung (5). Ein Unterschied zwischen den beiden Gleichungen besteht darin, daß P noch einmal vor der e-Potenz auftritt, wodurch sein Einfluß bei positiver Lösungswärme verstärkt, bei negativer Lösungswärme vermindert wird. Ferner ist die Temperaturabhängigkeit durch das

---

1) Diese aus A' berechnete Lösungswärme stimmt mit der gemessenen nur dann überein, wenn Gleichung (11) auch noch für $\gamma = 0$ gültig ist. 2) Vgl.: Staudinger und Kern, Buch, S. 239. 3) Die Molzahl des Gelösten kann neben der Molzahl des Lösungsmittels bei hochmolekularen Stoffen vernachlässigt werden. 4) Das in k eingehende Molvolumen $v_{\mathrm{mol.}}$ des Lösungsmittels wird bei Zusatz des Fällungsmittels natürlich verändert. Diese Veränderung kann aber vernachlässigt werden gegenüber der sehr viel stärkeren Einwirkung des Fällungsmittels auf den Exponenten.

Glied mit T_s etwas ausgeprägter. Bei Verbindungen mit unendlich hohem Schmelzpunkt ist die Temperaturabhängigkeit die gleiche wie bei der Verteilung zwischen flüssigen Phasen. Das Vorzeichen des Exponenten ist positiv, weil Wärmetönungen, bei denen eine Erwärmung auftrat, als positiv gerechnet wurden. Die Vorzeichen der Konstanten A' und B' sind daher in der Regel umgekehrt wie die von A und B in Gleichung (5).

b) Der Bodenkörper als Lösung.

Wie bereits erwähnt, tritt die Ausfällung eines hochmolekularen Stoffs (wenn man keinen großen Überschuß des Fällungsmittels anwendet) meist in der Form auf, daß das System in zwei flüssige Phasen zerfällt, von denen die eine (Bodenkörper) einen Überschuß an gelöstem Stoff, die andere (Lösung) einen Überschuß an Fällungsmittel enthält. Demgemäß ist es naheliegend, das Gleichgewicht zwischen Lösung und Bodenkörper als Verteilungsgleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen aufzufassen und Gleichung (5) oder die exaktere Gleichung (7) darauf anzuwenden. Um die Gleichungen auszuwerten, ist es dann notwendig, die Aktivität des Gelösten im Bodenkörper in seiner Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad und der Menge des Fällungsmittels zu bestimmen. Einen ersten Anhaltspunkt hierfür gewinnt man, wenn man die Konzentration des gelösten Stoffs im Bodenkörper (bzw. den Quellungsgrad des letzteren) bestimmt. Aus der Voraussetzung, daß der gequollene Bodenkörper eine Lösung ist, folgt, daß die Aktivität des Gelösten im Bodenkörper seiner dortigen Konzentration symbat ist.

Über einige Versuche, die in dieser Richtung angestellt worden sind, gibt Tabelle 3 Auskunft. Es wurden von vier Polystyrolen, deren Molekulargewichte osmotisch bestimmt waren[1]), 1%ige Lösungen in Benzol hergestellt, und aus diesen mit verschiedenen Mengen Methanol gefällt. Je mehr Methanol zugesetzt wird, um so größer ist der ausgefällte Anteil, wie aus der 2. und 3. Spalte hervorgeht.

Der Bereich von Fällungsmittelkonzentrationen, innerhalb dessen die Ausfällung stattfindet, ist bei einheitlichen Stoffen wesentlich enger als bei polymerhomologen Gemischen, mit denen man es bei synthetischen Stoffen stets zu tun hat[2]). Für einen reinen Stoff ist dieser durch Gleichung (17) gegeben. Er beginnt

---

[1]) Die osmotische Methode ist bei G. V. Schulz (Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317) beschrieben. [2]) Staudinger, H., Buch, S. 7. Schulz, G. V., Z. physik. Chem. **30** (1935) 379. Flory, P. J., J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1377.

Tabelle 3. **Fällungsversuche an einigen Polystyrolen.**
(1% ige Lösungen in Benzol; Fällungsmittel Methanol.)

Polymerisationsgrad	γ (% Methanol)	Gefällter Anteil	Konzentration in der gefällten Phase in %	Wie vorher bei 50% iger Ausfällung in %
4000	22·1	0·29	4·05	4·9
	22·6	0·81	5·6	
	25·3	0·91	10·55	
1850	22·9	0·425	5·7	
	24·6	0·675	10·6	7·5
	27·0	0·825	14·8	
1120	24·0	0·41	10·6	
	26·4	0·655	14·7	11·0
	28·6	0·785	19·6	
575	28·55	0·42	17·2	
	31·3	0·78	22·9	18·4
	39·9	0·87	29·0	

bei dem γ-Wert, dessen zugehörige Gleichgewichtskonzentration knapp unterhalb der angesetzten Konzentration der Lösung liegt, und endet bei dem γ-Wert, dessen zugehörige Gleichgewichtskonzentration nicht mehr nachweisbar ist. Setzen wir dagegen einem polymerhomologen Gemisch steigende Mengen eines Fällungsmittels zu, so tritt eine Fraktionierung ein, indem zuerst nur die höchstmolekularen Anteile ausfallen und erst bei einer wesentlich größeren Menge Fällungsmittel die Fällung sich auch auf die niedersten Glieder erstreckt. Je nach der molekularen Einheitlichkeit des Präparats ist dieser Fällungsbereich enger oder weiter, so daß man ihn direkt als Maß der Einheitlichkeit verwenden könnte[1]).

Die Konzentration im Bodenkörper wurde bestimmt, indem die Fällung in geeichten Zylindern vorgenommen wurde, die das Volumen der gefällten Phase abzulesen erlaubten. Nach Absetzen des Niederschlages wurde die Lösungsphase abgetrennt, das Gefällte mit Benzol verdünnt, durch Eingießen in Methanol gefällt, getrocknet und gewogen[2]). Die so bestimmte Konzentration in der gefällten Phase (Fällungskonzentration) ist in der 4. Spalte der Tabelle 3 angegeben und in der Fig. 3 graphisch aufgetragen.

Die Versuche zeigen folgendes. Die Fällungskonzentration ist über einen großen Bereich veränderlich. Sie hängt stark von der Methanolkonzentration ab, und ist bei einer bestimmten Methanolkonzentration innerhalb der Fehlergrenzen vom Polymerisationsgrad

---

[1]) Vgl.: Schulz, G. V., Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27. [2]) Über die Genauigkeit der Methode vgl.: Schulz, G. V. und Husemann, E., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 212.

unabhängig[1]). Letzteres ist daran zu erkennen, daß die vier untersuchten Präparate einen gemeinsamen Kurvenzug ergeben. Wie a. a. O.[2]) gezeigt wird, scheint diese Unabhängigkeit des Quellungsgrades vom Molekulargewicht eine charakteristische Eigenschaft des Gelzustandes zu sein, die auch bei der Quellung hochmolekularer Stoffe in reinen Lösungsmitteln beobachtet wird.

Diese Unabhängigkeit der Fällungskonzentration vom Molekulargewicht gilt jedoch nur bei konstantem Methanolgehalt. Vergleicht man Polymere verschiedenen Molekulargewichts bei gleichem Fällungsgrad (z. B. wenn gerade die Hälfte ausgefällt ist), so findet man

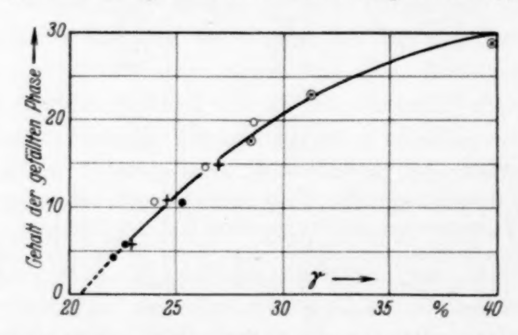


Fig. 3. Prozentgehalt der gefällten Phase an Polystyrol in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration γ. (● $P=4000$; + $P=1850$; ○ $P=1120$; ⊙ $P=575$.)

eine Abhängigkeit der Fällungskonzentration vom Polymerisationsgrad, da zur Fällung von Polystyrolen mit verschiedenen Polymerisationsgeraden verschieden große Methanolkonzentrationen nötig sind. Diese Werte sind in der 5. Spalte der Tabelle 3 eingetragen. Bei gleichem Fällungsgrad ist, wie man sieht, die Konzentration im Niederschlag um so größer, je niedriger der Polymerisationsgrad ist.

Wenden wir jetzt Gleichung (5) oder (7) auf das Löslichkeitsgleichgewicht an, so ist für c_1 die Konzentration in der Lösung, für c_2 bzw. $c_2 f_2$ die Konzentration bzw. Aktivität des gefällten Stoffs im Bodenkörper zu setzen. Auf Grund der eben mitgeteilten Versuche

---

[1]) Die Beziehung zwischen Fällungsmittelkonzentration γ und der Konzentration in der gefällten Phase c' scheint logarithmisch zu sein. Die Werte der Tabelle 3 werden ziemlich gut durch die Gleichung $\log(\gamma/\gamma_0) = k c'$ wiedergegeben mit γ_0 und c' als Konstanten. γ_0 ist die Fällungsmittelkonzentration, bei der der Polymerisationsgrad ∞ gerade noch löslich ist.

[2]) Schulz, G. V., Naturwiss. **25** (1937) 346.

steigt c_2 mit wachsendem Methanolgehalt, bzw. (wenn man bei vergleichbarer Fällung arbeitet) mit fallendem Polymerisationsgrad. Bezeichnen wir die Gleichgewichtskonzentration wieder mit c (den Aktivitätsfaktor vernachlässigen wir), so ergibt sich

$$c = \varphi_1(\gamma) e^{-P(A+B\gamma)/R\vartheta} \tag{14}$$

bzw.

$$c = \varphi_2(P) e^{-P(A+B\gamma)/R\vartheta}, \tag{15}$$

wobei φ_1 mit wachsendem Fällungsmittelgehalt steigt, während φ_2 mit steigendem Polymerisationsgrad abnimmt. Über die Temperaturfunktion ϑ ist näheres bei der Besprechung von Gleichung (16) gesagt.

c) Eine Näherungslösung.

Ein Vergleich der Gleichungen (13) und (15) zeigt, daß die von den beiden verschiedenen Voraussetzungen ausgegangenen Rechnungen zu zwei Ausdrücken geführt haben, die eine ziemlich große Verwandtschaft aufweisen. Wenn man von der Temperaturabhängigkeit zunächst absieht, kommen in beiden Gleichungen formal übereinstimmende e-Potenzen vor. Der Faktor vor der e-Potenz ist in den beiden Gleichungen verschieden und zwar gerade in entgegengesetztem Sinne. Bei einem festen Bodenkörper nimmt er mit dem Polymerisationsgrad zu; ist dagegen der Bodenkörper eine Lösung, so nimmt er mit wachsendem Polymerisationsgrad ab. Da die gefällte Phase als ein Zwischenzustand zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustand angesehen werden kann, wird man in der Annahme nicht fehlgehen, daß die Abhängigkeit dieses Faktors vom Polymerisationsgrad zwischen diesen beiden Extremen liegt, also relativ gering ist. Wir werden ihn deshalb in erster Näherung konstant setzen können, zumal der Einfluß des Polymerisationsgrades im Exponenten bei weitem überwiegt. Wir erhalten so als „Löslichkeitsgleichung"

$$c = K e^{-P(A+B\gamma)/R\vartheta}, \tag{16}$$

worin K eine Konstante und ϑ im einfachsten Falle gleich T, wahrscheinlicher jedoch eine kompliziertere Temperaturfunktion ist, entsprechend den Gleichungen (6) oder (13).

Zur Nachprüfung der Gleichung (16) gibt es eine Reihe charakteristischer Versuche, die darin bestehen, daß man je zwei der vier in ihr vorkommenden Variablen (c, P, γ, T) konstant setzt und die Beziehung zwischen den beiden restlichen Variablen untersucht. Analytisch läßt sich das in folgenden sechs Gleichungen zum Ausdruck

bringen, in denen jeweils die konstant gesetzten Variablen als Indices geschrieben sind:

$$c = f(\gamma)_{P,T}, \quad \text{(a)} \qquad c = f(P)_{\gamma,T}, \quad \text{(c)} \qquad P = f(T)_{\gamma,c}. \quad \text{(e)}$$

$$\gamma = f(P)_{c,T}, \quad \text{(b)} \qquad c = f(T)_{P,\gamma}, \quad \text{(d)} \qquad \gamma = f(T)_{P,c}, \quad \text{(f)}$$

Am wichtigsten sind die drei isothermen Beziehungen (a) bis (c). Sie nehmen sämtlich sehr einfache Formen an und lassen sich, wie noch gezeigt wird, experimentell gut bestätigen. Die Funktion (a), die die Beeinflussung der Gleichgewichtskonzentration (Löslichkeit) durch ein Fällungsmittel betrifft, wird im Abschnitt IIIa besprochen. Die Funktion (b) gibt die Abhängigkeit der Fällbarkeit vom Molekulargewicht wieder. Aus ihr läßt sich eine neue Methode der Molekulargewichtsbestimmung entwickeln (Abschnitt IIIb). Die Funktion (c) gibt die Löslichkeit als Funktion des Molekulargewichts wieder. Sie ist wichtig für die Trennung hochmolekularer Stoffe durch fraktionierte Fällung (Abschnitt IIIc).

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit (Funktion d bis f) wird kurz im Abschnitt IIId behandelt. Da hier erst wenige Versuche vorliegen, und man auf theoretischem Wege, wie aus dem bisher Gesagten hervorgeht, zu keinen eindeutigen Schlüssen kommt, können hier zur Zeit nur einige qualitative Resultate vorgelegt werden.

In reinen Lösungsmitteln nimmt die Löslichkeitsgleichung (16) die sehr einfache Form

$$c = K e^{-P\varepsilon/R\vartheta}$$

an, wobei ε für jedes Lösungsmittel anders und voraussichtlich in der Größenordnung der molaren (negativen) Lösungswärmen niedermolekularer fester Stoffe ist. Aus dieser Gleichung ist abzulesen, daß die Löslichkeiten hochmolekularer Stoffe ähnlich extreme Verhältnisse zeigen müssen, wie ihre Verteilung zwischen flüssigen Phasen. Denn schon bei kleinen ε-Werten nimmt $P\varepsilon$ so große Werte an, daß entweder (bei positivem ε) c unmeßbar klein wird, oder (bei negativem ε) c so groß wird, daß man beliebig hohe Konzentrationen in Lösung bringen kann. Diese Schlußfolgerung stimmt ausgezeichnet mit der Erfahrung überein, daß hochmolekulare Stoffe nur sehr selten in reinen Lösungsmitteln begrenzt löslich sind. Sie sind meist unlöslich oder in jedem Verhältnis mischbar.

III. Experimentelle Nachprüfung von Gleichung (16).

a) Die Beeinflussung der Gleichgewichtskonzentration (Löslichkeit) durch Zusatz eines Fällungsmittels.

Die Löslichkeitsverminderung eines gelösten hochmolekularen Stoffs durch Zusatz eines dritten Stoffs ist von verschiedenen Autoren eingehend bei der Aussalzung der Proteine untersucht worden. Wie

in diesem Abschnitt gezeigt wird, treten hierbei die gleichen Beziehungen auf wie bei der Fällung eines homöopolaren Stoffes aus einem ebensolchen Lösungsmittel.

Die Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonzentration und der Konzentration des Fällungsmittels wird deutlich, wenn wir Gleichung (16) in der übersichtlichen Form

$$\ln c = a - b\gamma \tag{17}$$

schreiben, worin

$$a = \ln K - PA/R\vartheta \tag{18}$$

und

$$b = -PB/R\vartheta \tag{19}$$

ist. Man sieht ohne weiteres, daß für einen bestimmten Stoff bei einer bestimmten Temperatur a und b Konstanten sind. Da B für ein Fällungsmittel negativ ist, ist b positiv.

Einen Ausdruck von der Form der Gleichung (17) fand E. J. Cohn[1]) empirisch auf Grund der Messungen von Sörensen und Höyrup[2]) sowie Chick und Martin[3]) über die Aussalzung der Proteine. In diesem Fall bedeutet c die Sättigungskonzentration eines Proteins in einer wässerigen Salzlösung der Konzentration γ. Sörensen[4]) konnte durch weitere Versuche diese Gleichung bestätigen.

Bei der oben gegebenen Ableitung der Gleichung (17) wurde vorausgesetzt, daß der gelöste Stoff mit dem im Bodenkörper befindlichen identisch ist. Nach Sörensen[4]), der die meisten Proteine als „reversibel dissoziable Komponentensysteme" auffaßt, die durch sukzessiven Zusatz von Fällungsmittel fraktioniert werden, würde gerade bei Proteinlösungen diese Voraussetzung nicht zutreffen, und es müßte eine kompliziertere Abhängigkeit der Löslichkeit von der Fällungsmittelkonzentration auftreten[5]). Andererseits zeigen aber sehr sorgfältige Messungen von A. A. Green[6]), daß gerade beim Hämoglobin, einem Eiweißstoff, von dem man wohl annehmen darf, daß

[1]) Cohn, E. J., Physiol. Rev. 5 (1925) 410. Naturwiss. 20 (1932) 663. Schon früher fand Setschenow den gleichen Ausdruck für die Löslichkeit von Gasen in wässerigen Neutralsalzlösungen: Ann. Chim. Physique (Serie VI) 25 (1892) 226. [2]) Sörensen und Höyrup, C. R. Carlsberg 15 (1915/1917) 213. [3]) Chick, H. und Martin, C. J., Biochem. J. 12 (1913) 380. [4]) Sörensen, S. P. L., Kolloid-Z. 53 (1930) 102, 170, 306. [5]) Es müssen in diesem Fall die oft schwer zu übersehenden Erscheinungen auftreten, die Wo. Ostwald unter der Bezeichnung „Bodenkörperregel" zusammenfaßt. Auf den Zusammenhang zwischen der „Bodenkörperregel" und der Uneinheitlichkeit des gelösten Stoffes haben Sörensen (loc. cit.) sowie Staudinger und Heuer (Z. physik. Chem. (A) 171 (1934) 139) hingewiesen. [6]) Green, A. A., J. biol. Chem. 8 (1931) 495, 517.

er einheitlich ist, die Beziehung (17) besonders gut erfüllt ist. Eine Meßreihe von GREEN ist in Fig. 4 wiedergegeben. Als Abszisse ist hier die Konzentration (Ionenstärke) von *NaCl* linear, als Ordinate die in dieser Salzlösung auftretende Gleichgewichtskonzentration logarithmisch aufgetragen. Die ausgezeichnete Linearität der Kurven beweist die Gültigkeit der Gleichung (17) bei diesen Versuchen.

E. J. COHN versucht in seiner Arbeit die Gleichung (17) auf Grund der DEBYE-HÜCKELschen Theorie der starken Elektrolyte theoretisch zu fundieren, wobei er einen Ansatz von DEBYE und

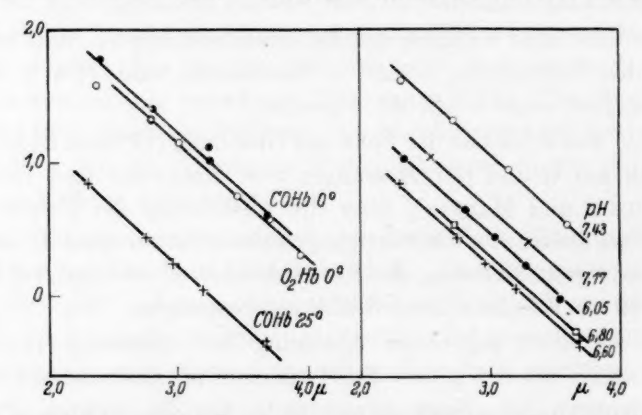


Fig. 4. Löslichkeit von Hämoglobin in Phosphatpuffern verschiedener Konzentration (nach A. A. GREEN). Ordinate: Logarithmus der Löslichkeit. Abszisse: Konzentration des Puffers (μ = Ionenstärke).

MACAULAY[1]) benutzt. Wir wollen in dieser Arbeit auf die spezielle Art der Einwirkung des Fällungsmittels auf den gelösten Stoff nicht näher eingehen. Beim Aussalzen liegt es nahe, wie COHN eine elektrostatische Wechselwirkung von Ionen als Ursache der Löslichkeitsverminderung anzunehmen. Im Falle, daß eine homöopolare organische Verbindung in einem ebensolchen Lösungsmittel gelöst ist, wird man an eine vorwiegend durch VAN DER WAALSsche Kräfte zustande kommende Wechselwirkung denken müssen[2]). Beide Fälle lassen sich aber durch die Vorstellung erfassen, daß das Fällungsmittel das Lösungsmittel „verschlechtert", indem es die potentielle Energie der

[1]) DEBYE, P. und MACAULAY, Physik. Z. **26** (1925) 22. [2]) STAUDINGER, H. und HEUER, W., Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 133. Naturwiss. **22** (1934) 65. SCHULZ, G. V., Naturwiss. **24** (1936) 589.

Moleküle in der Lösung erhöht, und daß dieser Effekt entsprechend Gleichung (4) in erster Näherung der Konzentration des Fällungsmittels proportional ist.

An Hand von Versuchen, die STAUDINGER und HEUER[1]) über die Fällbarkeit von Polystyrolen bei verschiedenen Konzentrationen des gelösten Stoffs anstellten, läßt sich die Gültigkeit der Gleichung (17) auch für rein homöopolare Systeme nachprüfen. Die Versuche sind in diesem Fall in umgekehrter Weise angesetzt wie in den oben beschriebenen Löslichkeitsversuchen SÖRENSENS, GREENS usw. Es wurde festgestellt, wie groß die Fällungsmittelmenge ist, die man braucht, um in Polystyrollösungen bestimmter Konzentration (0·1 bis 2 %) eine gerade beginnende Fällung zu erzielen. Setzt man einer Lösung von bestimmter Konzentration steigende Mengen eines Fällungsmittels zu, so wird in dem Moment Fällung eintreten, wo die zu der betreffenden Fällungsmittelkonzentration (γ) gehörende Gleichgewichtskonzentration die vorhandene Konzentration der Lösung gerade unterschreitet. Zur Vereinfachung nehmen wir an, daß der ausgefallene Anteil bei diesen Versuchen so gering ist (eine sehr kleine Menge ruft ja schon eine gut sichtbare Trübung hervor), daß er die Gesamtkonzentration nicht wesentlich beeinflußt. Dann muß zwischen der Konzentration der Lösung und der so gefundenen Konzentration des Fällungsmittels Gleichung (17) gültig sein. (Zu rechnen sind natürlich die Konzentrationen im Moment der Fällung.)

Wir schreiben Gleichung (17) für diesen Fall in der Form

$$\gamma^* = \frac{a - \ln c}{b}. \qquad (20)$$

Hierin bedeutet γ^* die zur beginnenden Fällung gerade notwendige Konzentration des Fällungsmittels. Diese muß also linear vom Logarithmus der Konzentration des Gelösten abhängen. Im Gegensatz zu Gleichung (17) behält Gleichung (20) auch dann ihre Gültigkeit, wenn der gelöste Stoff aus Molekülen uneinheitlicher Größe zusammengesetzt ist, denn die verschiedenen, zu einer Meßreihe gehörenden Konzentrationen sind in bezug auf das mittlere Molekulargewicht völlig übereinstimmend. Allerdings wird dann b außer vom mittleren Molekulargewicht auch noch (in schwächerem Maße) vom Grad der Einheitlichkeit abhängen.

---

[1]) STAUDINGER, H. und HEUER, W., Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 140 (Tabelle **3**).

In der Tabelle 4 sind aus den Messungen von STAUDINGER und HEUER die Konzentrationen des gelösten Polystyrols und die zugehörigen Konzentrationen des Fällungsmittels (Methanol) im Moment der Fällung ausgerechnet. γ ist in dieser Arbeit in Volumprozenten des Lösungsmittel—Fällungsmittel-Gemischs angegeben. In der Fig. 5 ist die Fällungsmittelkonzentration als Funktion der logarithmierten Polystyrolkonzentration graphisch aufgetragen. Die resultierenden Geraden beweisen, daß auch in rein homöopolaren Systemen Gleichung (17) und damit auch Gleichung (20) gültig ist.

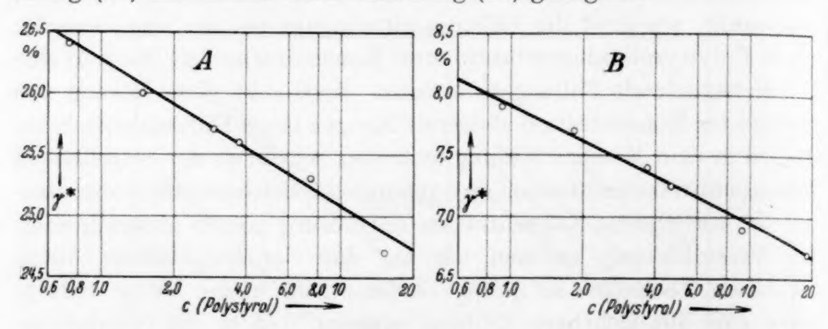


Fig. 5. Abhängigkeit der zur Fällung eben notwendigen Methanolkonzentration (γ^*) von der Konzentration (c) des Polystyrols, nach Gleichung (20). *A* Chloroformlösungen. *B* Acetallösungen.

Tabelle 4. Abhängigkeit der zur Fällung gerade notwendigen Methanolkonzentration (γ^*) von der Konzentration des Polystyrols (c). (Molekulargewicht des Polystyrols: 228000.)[1]

A. In Chloroform gelöst		B. In Acetal gelöst	
c (g/Liter)	γ^* (%)	c (g/Liter)	γ^* (%)
0·735	26·4	0·92	7·9
1·48	26·0	1·84	7·7
2·97	25·7	3·7	7·4
3·72	25·6	4·65	$7{\cdot}2_5$
7·45	25·3	9·3	6·9
15·1	24·7	18·6	6·7

Tabelle 5. Fällung eines Polystyrols vom Molekulargewicht 40000 mit Methanol aus verschiedenen Konzentrationen. (Lösungsmittel: Benzol.)

c (g/Liter)	γ^* (%)	c (g/Liter)	γ^* (%)
0·66	33·8	6·95	30·5
1·36	32·7	14·0	29·8
3·41	31·5	36·0	28·1

[1]) Über die Berechnung des Molekulargewichts vgl. den nächsten Abschnitt.

In Tabelle 5 und Fig. 6 ist noch eine Fällungsreihe an einem weniger hochmolekularen Polystyrol wiedergegeben, weil bei diesem die Messung über einen größeren Konzentrationsbereich ausgedehnt

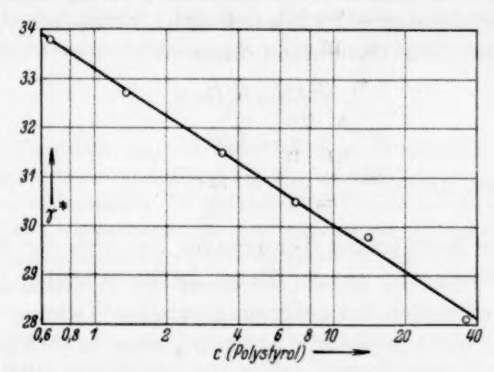


Fig. 6. Fällung verschieden konzentrierter Polystyrollösungen mit Methanol aus Benzol.

werden konnte, und ferner die Neigung der $\ln c(\gamma)$-Kurve bei geringerem Molekulargewicht des Gelösten zufolge Gleichung (19) stärker ausgeprägt ist. Man sieht, daß auch in diesem Fall Gleichung (20) gut bestätigt ist.

b) Fällbarkeit und Molekulargewicht.

Man hat bereits an Eiweißstoffen festgestellt, daß deren Aussalzbarkeit mit dem Molekulargewicht zunimmt[1]). Das ist gut verständlich, da die „Aussalzungskonstante" *b* in Gleichung (17) nach (19) dem Polymerisationsgrad proportional ist. Die Proteine sind jedoch nicht gut dafür geeignet, den Einfluß des Molekulargewichts auf die Löslichkeit zu untersuchen, da sie sich außer im Molekulargewicht auch stets in ihrem Gehalt an Aminosäuren unterscheiden, also keine isochemischen Stoffe im Sinne Brönsteds sind. Besser geeignet für derartige Untersuchungen sind solche hochmolekularen Stoffe, deren Makromoleküle durch Verkettung einer einzigen Art von Grundmolekülen aufgebaut sind, und von denen daher polymerhomologe Reihen im strengen Sinne existieren. Zu diesen gehören nach den Untersuchungen Staudingers[2]) die Naturstoffe Cellulose, Stärke,

[1]) Vgl. die erwähnten Arbeiten von E. J. Cohn, J. N. Brönsted und S. P. L. Sörensen. [2]) Staudinger, H., Buch (1932); eine Zusammenfassung der neueren Arbeiten ist in der Z. angew. Ch. **49** (1936) 801, zu finden.

Glykogen, Kautschuk und eine große Anzahl synthetischer Stoffe wie z. B. Polyäthylenoxyd und Polystyrol.

Der Zusammenhang zwischen Fällbarkeit und Molekulargewicht bzw. Polymerisationsgrad wird deutlich, wenn wir Gleichung (16) nach γ auflösen. Wir bekommen dann

$$\gamma = \alpha + \beta / P. \tag{21}$$

Hierin ist

$$\alpha = -A / B \tag{22}$$

eine Konstante, und

$$\beta = -\frac{R\vartheta \ln (c/K)}{B} \tag{23}$$

hängt bei einer bestimmten Temperatur nur von der Konzentration des gelösten Stoffs ab. In der Regel haben α und β positives Vorzeichen, da A/B wegen der entgegengesetzten Wirkung des Fällungs- und des Lösungsmittels negativ ist, und ebenso $\ln (c/K)$, da $K > c$ ist.

Hier ist also γ die Fällungsmittelkonzentration, bei der der Polymerisationsgrad P die Löslichkeit c hat. Um die zu einer bestimmten Gleichgewichtskonzentration eines bestimmten Polymerisationsgrades zugehörige Fällungsmittelkonzentration zu erhalten, kann man gemäß dem im vorigen Abschnitt Gesagten so vorgehen, daß man die Fällungsmittelkonzentration γ^* ermittelt, bei der eben die Fällung beginnt. Auch für γ^* ist Gleichung (22) gültig:

$$\gamma^* = \alpha + \beta / P. \tag{21b}$$

Vergleichen wir jetzt nach dieser Methode gleichkonzentrierte Lösungen der verschiedenen Vertreter einer polymerhomologen Reihe, so sind die Koeffizienten α und β Konstanten, und die zur eben beginnenden Fällung notwendige Konzentration des Fällungsmittels hängt nach (21b) linear vom reziproken Polymerisationsgrad ab.

Zur Nachprüfung der Gleichung (21b) eignen sich sehr gut die vier bereits erwähnten Meßreihen von Staudinger und Heuer[1]) über die Fällbarkeit von Polystyrolen. Es kamen zwei Lösungsmittel (Benzol und Methyläthylketon) und zwei Fällungsmittel (Methanol und Äthanol) zur Anwendung. Es wurden 24 Polystyrole untersucht, deren viscosimetrisch bestimmte Molekulargewichte zwischen 2400 und 150000 lagen. Gemessen wurde die Menge des Fällungsmittels, die notwendig war, um in 1%iger Lösung gerade Ausfällung zu bewirken.

---

[1]) Staudinger, H. und Heuer, W., Z. physik. Chem. (A) 171 (1934) 129.

Inzwischen zeigten SIGNER und GROSS[1]) mit der Ultrazentrifuge sowie STAUDINGER und SCHULZ[2]) durch osmotische Messungen, daß die viscosimetrischen Molekulargewichte zwar in der Größenordnung richtig sind, daß man jedoch im einzelnen zu ziemlich großen Fehlern kommt, wenn man zur Molekulargewichtsbestimmung der eukolloiden Polystyrole die K_m-Konstanten benutzt, die man an hemikolloiden Polystyrolen bestimmt hat. Der in die STAUDINGERsche Gleichung

$$M = \frac{1}{K_m} \cdot \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}. \tag{24}$$

(η_{sp} = spezifische Viscosität, c_{gm} = Konzentration in Grundmolen pro Liter, M = Molekulargewicht) einzusetzende Wert für K_m ist abhängig von den Polymerisationsbedingungen, insbesondere der Temperatur. Von STAUDINGER und SCHULZ[2]) sind durch Vergleich viscosimetrischer und osmotischer Messungen die K_m-Konstanten für Polymerisationstemperaturen zwischen 20° und 220° bestimmt worden. Aus diesen Konstanten und den Versuchsprotokollen der Arbeit von STAUDINGER und HEUER war es mir möglich, die viscosimetrischen Molekulargewichte dieser Arbeit zu korrigieren. Für die folgende Untersuchung sind, um ein möglichst einheitliches Material zu erhalten, nur solche Molekulargewichte benutzt worden, die direkt osmotisch bestimmt waren oder mit Hilfe osmotisch bestimmter K_m-Konstanten berechnet werden konnten. Die verwendeten Konstanten sind in der Tabelle 6 angegeben. Es sei noch bemerkt, daß nach noch unveröffentlichten Versuchen die K_m-Konstante durch die Anwesenheit von Sauerstoff oder durch Verdünnung des Polystyrols bei der Polymerisation nicht beeinflußt wird[3]).

Tabelle 6. Charakteristische Daten der von STAUDINGER und HEUER verwendeten Polystyrole.

Bezeichnung	Polymerisationsbedingungen	$K_m \cdot 10^4$
B[4])	Bei Zimmertemperatur im Verlauf von 2 Jahren	1·22
D	Bei 200° unter Stickstoff	0·42
E	Wie D, in 50%iger Toluollösung	0·42
F	Bei 150° unter Stickstoff	0·49
G	Wie F, in 50%iger Toluollösung	0·49

Die so ausgewerteten Messungen von STAUDINGER und HEUER sind in den Tabellen 7 und 8 zusammengestellt. In der ersten Spalte sind die Polystyrole näher bezeichnet. Es bedeutet z. B. B I die erste Fraktion aus dem Polymerisat B, dessen Polymerisationsbedingungen in der Tabelle 6 kurz angegeben sind. In der zweiten Spalte ist die von STAUDINGER und HEUER gemessene Viscosität

[1]) SIGNER, R. und GROSS, H., Helv. chim. Acta 17 (1934) 335. [2]) STAUDINGER, H. und SCHULZ, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 2331. [3]) SCHULZ, G. V. und HUSEMANN, E., Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 184. [4]) Die Molekulargewichte aus diesem Polymerisat wurden direkt osmotisch bestimmt.

Tabelle 7. Fällung von Polystyrolen verschiedenen Molekulargewichts aus Benzollösungen nach STAUDINGER und HEUER.

Polystyrol	$\lim \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	M	P	$1/P$	Methanol		Äthanol	
					γ^* (gef.)	γ^* (ber.)	γ^* (gef.)	γ^* (ber.)
E III	0·96	21800	203	0·00492	33·7	33·8	43·2	43·3
D III	1·57	35800	336	0·00298	27·8	28·7	36·3	37·4
E II	1·8	41000	394	0·00254	28·3	27·5	36·6	36·0
C I[1]	1·84	48000	460	0·00217	26·9	26·7	34·9	35·0
E I	2·32	52000	500	0·00200	26·1	26·1	34·2	34·5
G III	3·6	73500	705	0·00142	24·9	24·8	32·5	32·7
G II	4·36	89000	855	0·00117	24·8	24·1	32·4	31·9
F III	4·66	95000	910	0·00110	24·0	24·2	31·6	31·7
D I	4·36	99000	950	0·00105	24·2	23·8	32·2	31·6
F II	5·4	114000	1050	0·00095	24·0	23·5	31·8	31·3
G I	8·5	173000	1660	0·00057	23·2	22·5	30·6	30·2
B I[1]	24	193000	1840	0·00054	22·1	22·2	29·5	30·0
F I	11·2	228000	2190	0·00046	22·8	22·2	30·0	29·8
B II[1]	46	422000	4050	0·00024	21·5	21·6	28·7	29·0
B III[1]	79	638000	6120	0·000163	20·7	21·3	28·5	28·9

Tabelle 8. Fällung von Polystyrolen verschiedenen Molekulargewichts aus Lösungen in Methyl-Äthylketon nach STAUDINGER und HEUER.

Polystyrol	P	$1/P$	Methanol		Äthanol	
			γ^* (gef.)	γ^* (ber.)	γ^* (gef.)	γ^* (ber.)
E III	203	0·00492	23·3	22·2	32·4	31·9
D III	336	0·00298	15·6	16·9	22·0	23·6
E II	394	0·00254	16·3	15·5	23·1	21·6
E I	500	0·00200	13·8	13·8	19·6	19·3
G III	705	0·00142	11·4	11·9	16·3	16·8
G II	855	0·00117	11·4	11·1	16·1	15·6
F III	910	0·00110	10·6	10·0	15·0	15·4
D I	950	0·00105	10·4	10·7	15·0	15·2
F II	1050	0·00095	10·6	10·4	15·0	14·7
G I	1660	0·00057	9·6	9·2	13·5	13·1
F I	2190	0·000456	$8·7_5$	8·8	12·9	12·6

dieses Präparates angegeben, aus der nach der Gleichung (24) das Molekulargewicht berechnet wurde. Die hierfür verwendeten K_m-Konstanten sind für jedes Polymerisat verschieden. Sie stehen in der letzten Spalte der Tabelle 6 und sind der erwähnten Arbeit von STAUDINGER und SCHULZ entnommen. Der Fehler bei dieser Berechnungsweise übersteigt kaum 10%[2]). Die Fällungsmittelkonzentration

[1]) Molekulargewicht direkt osmotisch bestimmt. [2]) Eine genauere Fehlerabschätzung ist bei G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN (Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 191) zu finden, wo die gleiche Auswertungsmethode für eine andere Untersuchung benutzt wurde.

ist wie schon früher in Volumprozenten angegeben. (Ist z. B. aus 5 cm³ Lösung mit 2·5 cm³ gefällt worden, so ist $\gamma^* = 33{\cdot}3\,\%$.)

Die Nachprüfung von Gleichung (20) geschieht zweckmäßigerweise graphisch. Trägt man die Konzentration des Fällungsmittels in Abhängigkeit vom reziproken Polymerisationsgrad auf, so muß

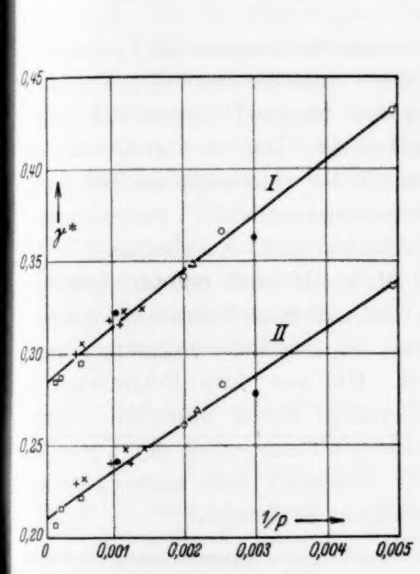


Fig. 7. Abhängigkeit der zur Fällung notwendigen Fällungsmittelkonzentration (γ^*) vom reziproken Polymerisationsgrad bei Polystyrolen [Gleichung (21)]. Fällung aus Benzollösungen mit Äthanol (I) und Methanol (II).

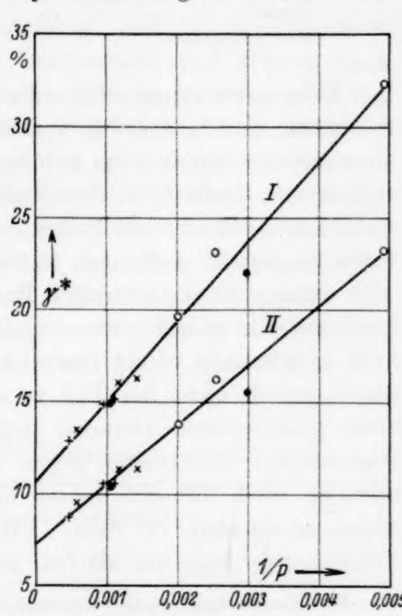


Fig. 8. Abhängigkeit der zur Fällung notwendigen Fällungsmittelkonzentration (γ^*) vom reziproken Polymerisationsgrad bei Polystyrolen [Gleichung (21)]. Fällung aus Lösungen in Methyl-Äthyl-Keton mit Äthanol (I) und Methanol (II).

sich nach Gleichung (21b) eine Gerade ergeben. Wie die Fig. 7 und 8, in denen diese Nachprüfung vorgenommen ist, zeigen, ist dieses in befriedigendem Maße der Fall. Die Konstanten α und β, die sich aus diesen vier Meßreihen ergeben, sind in der Tabelle 9 angegeben. Die mit Hilfe dieser Konstanten nach (21b) berechneten γ^*-Werte sind in den letzten Spalten der Tabellen 7 und 8 den gemessenen Werten gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist recht gut. Die Abweichungen, die maximal 5% im γ^*-Wert betragen, liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Tabelle 9. „Fällungskonstanten".

Lösungsmittel	Fällungsmittel Methanol α	Methanol β	Äthanol α	Äthanol β
Benzol	21·0	2600	28·5	3000
Methyläthylketon	7·3	3240	10·6	4350

Die aus den verschiedenen Polymerisaten stammenden Polystyrolfraktionen sind in den Fig. 7 und 8 mit verschiedenartigen Punkten eingezeichnet worden, um nachzuprüfen, ob die Herkunft der Polystyrole von Einfluß auf ihre Fällbarkeit ist. Das ist von vornherein nicht ausgeschlossen, da Polystyrole, die bei verschiedenen Temperaturen hergestellt sind, nach H. STAUDINGER und G. V. SCHULZ mehr oder weniger stark verzweigte Moleküle haben[1]). Es wäre nun denkbar, daß die stärker verzweigten Moleküle eine erhöhte Löslichkeit aufwiesen[1]). Nach den hier behandelten Versuchen scheint dieses jedoch nicht der Fall zu sein, da sämtliche Polystyrole auf einer gemeinsamen Geraden liegen. Die aus dem Polymerisat *B* stammenden Fraktionen liegen allerdings etwas unterhalb dieser Geraden, doch läßt sich bei der bisherigen Genauigkeit der Versuche nicht entscheiden, ob dieser Effekt genügend weit außerhalb der Fehlergrenze liegt, um als real angesehen zu werden.

Die Unabhängigkeit der Fällbarkeit vom Verzweigungsgrad erscheint überraschend, da es bekannt ist, daß sich oft die Löslichkeit verzweigter und unverzweigter Vertreter der gleichen Körperklasse um Größenordnungen unterscheidet. So sind z. B. geradkettige Paraffine mit der Kettengliederzahl 60 in allen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich, dagegen die Hydrokautschuke, die sich von jenen nur durch die seitenständigen Methylgruppen unterscheiden, in einer Reihe von Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich[2]). Ein weiteres Beispiel hierfür ist die Cellulose, die aus geradkettigen Molekülen besteht und daher in Wasser unlöslich ist, im Gegensatz zu der verzweigten und daher in Wasser löslichen Stärke[3]). Aus der Unabhängigkeit (oder sehr geringen Abhängigkeit) der Fällbarkeit der Polystyrole vom Verzweigungsgrad kann man schließen, daß es nicht so sehr auf die Stärke der Verzweigung ankommt als vielmehr darauf, daß überhaupt Verzweigung vorliegt. Schon eine geringe Verzweigung stört ja sehr erheblich die Kristallisierbarkeit und muß daher die Löslichkeit erhöhen.

---

[1]) Loc. cit.; vgl. auch die Messung der Strömungsdoppelbrechung verschieden stark verzweigter Polystyrole von R. SIGNER (Helv. chim. Acta **19** (1936) 897).
[2]) STAUDINGER, H., Buch, S. 36. [3]) STAUDINGER, H. und HUSEMANN, E., Liebigs Ann. Chem. **527** (1937) 195.

Auf Grund der Gültigkeit der Beziehung (21) bzw. (21b) lassen sich Molekulargewichte mit Hilfe der Fällbarkeit bestimmen. Aus der Fällbarkeit ergibt sich der Polymerisationsgrad nach der Gleichung:

$$P = \frac{\beta}{\gamma^* - \alpha}. \tag{25}$$

Wie groß die Genauigkeit dieser Methode ist, geht aus der Tabelle 10 hervor, in der die Messungen von STAUDINGER und HEUER nach Gleichung (25) ausgerechnet sind. Bis zu Polymerisationsgraden von etwa 2000 (Molekulargewicht 200000) ist wie man sieht, die Genauigkeit befriedigend. Sie ließe sich zweifellos noch steigern, wenn man die Konstanten α und β durch Eichung mit Präparaten bestimmt, deren Molekulargewichte man vorher mit größter Sorgfalt osmotisch gemessen hat. Diese neue Methode hat gegenüber der osmotischen den Vorzug, daß sie sehr schnell und einfach auszuführen ist. Der viscosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung ist sie dadurch überlegen, daß die Konstanten α und β (soweit bisher feststellbar) vom Verzweigungsgrad unabhängig sind.

Tabelle 10. Molekulargewichtsbestimmung durch Fällung.

Polystyrol	Polymerisationsgrad durch Fällung bestimmt					Polymerisationsgrad (osmotisch)
	Benzol Methanol	Benzol Äthanol	Keton Methanol	Keton Äthanol	Mittel	
E III	205	204	215	200	206	203
D III	382	385	390	380	384	336
E II	355	370	360	349	359	394
C I	440	470	—	—	455	460
E I	510	470	497	485	490	500
G III	670	750	790	765	745	705
G III	685	750	790	790	755	855
F II	870	970	980	985	951	910
D II	815	815	1040	990	915	950
F II	870	910	980	990	938	1050
G I	1190	1430	1410	1500	1435	1660
B I	2370	3000	—	—	2690	1860
F I	1450	2000	2230	1900	1900	2190

Ein gutes Gelingen derartiger Molekulargewichtsbestimmungen ist selbstverständlich an eine sehr sorgfältig eingehaltene Konstanz des Lösungs- und Fällungsmittels gebunden, da geringe Beimengungen eines fällenden Stoffs in einem der beiden Reagenzien die Resultate weitgehend fälschen müssen. Eine andere Fehlerquelle, die allerdings nach den bisherigen Messungen nicht sehr groß zu sein scheint,

besteht darin, daß die Uneinheitlichkeit der zu untersuchenden Stoffe von Einfluß auf die zur Fällung notwendige Fällungsmittelmenge ist. Ähnlich wie bei der viscosimetrischen Methode werden uneinheitliche Stoffe ein etwas höheres Molekulargewicht ergeben als einheitliche von gleichem mittleren Molekulargewicht.

c) Löslichkeit und Molekulargewicht.

Bestimmt man die Löslichkeit polymerhomologer Stoffe mit verschiedenen Molekulargewichten unter gleichen Bedingungen, so findet man, wie schon in der Einleitung erwähnt, starke Unterschiede. Nach Gleichung (16) hängt die Löslichkeit (Gleichgewichtskonzentration) in folgender Weise vom Polymerisationsgrad ab

$$c = K e^{-k_2 P}, \tag{26}$$

wobei

$$k_2 = \frac{\varepsilon}{R\vartheta} = \frac{A + B\gamma}{R\vartheta} \tag{27}$$

ist. k_2 läßt sich durch Variation der Temperatur oder des Lösungsmittels (z. B. durch Zusatz eines Fällungsmittels) verändern. Die Löslichkeiten c_1 und c_2 zweier Stoffe mit den Polymerisationsgraden P_1 und P_2 verhalten sich unter gleichen Bedingungen wie

$$c_1/c_2 = e^{-k_2(P_2 - P_1)}; \tag{28}$$

ihr Verhältnis hängt also exponentiell von der Differenz ihrer Polymerisationsgrade ab.

Bekanntlich macht man sich bei der Fraktionierung und Reinigung hochmolekularer Stoffe deren verschiedene Löslichkeit in Lösungsmittel—Fällungsmittel-Gemischen zunutze. Die Gleichungen (29) und (30) erlauben es, einige für die Fraktionierung wichtige quantitative Beziehungen abzuleiten. So läßt sich z. B. ein Ausdruck für die statistische Verteilung der Molekulargewichte in Fraktionen formulieren, der in guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Verteilungskurve[1]) ist. — Da jedoch bei dieser Untersuchung eine Reihe neuer Probleme auftreten, sollen die aus Gleichung (26) und (27) folgenden Beziehungen in einer gesonderten Arbeit besprochen werden.

d) Der Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit und Fällbarkeit.

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt worden ist, daß die drei aus Gleichung (16) folgenden isothermen Beziehungen

[1]) Signer, R. und Gross, H., Helv. chim. Acta 17 (1934) 726; Schulz, G. V., Z. physik. Chem. (B) 32 (1936) 27.

in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung stehen, soll jetzt noch kurz die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit untersucht werden. Von den drei Funktionen (d), (e) und (f) aus Abschnitt IIc ist experimentell am leichtesten zugänglich der Einfluß der Temperatur auf die Fällbarkeit entsprechend der Funktion (f). Aus Gleichung (16) folgt

$$\gamma^* = \alpha + \psi \vartheta, \tag{29}$$

wobei (wie vorher)

$$\alpha = -A/B \tag{30}$$

und

$$\psi = -\frac{R \ln (c/K)}{BP} \tag{31}$$

ist. Für den denkbar einfachsten Fall, daß A, B und K auch gegenüber Temperaturänderungen konstant sind, müßte also γ^* linear mit der Temperatur zunehmen, wenn man $\vartheta = T$ setzen kann, und etwas stärker als linear, wenn $\vartheta = TT_s/(T_s - T)$ ist. Für sehr große Polymerisationsgrade müßte der Einfluß der Temperatur verschwinden.

In der Tabelle 11 und der Fig. 9 sind einige Fällungsversuche bei verschiedenen Temperaturen an zwei Polystyrolen mit verschiedenen Molekulargewichten wiedergegeben. Es wurde wie in den vorangegangenen Abschnitten die zur beginnenden Fällung gerade notwendige Methanolkonzentration (γ^*) bestimmt. Die Fällung wurde in Thermostaten bei den verschiedenen angegebenen Temperaturen ausgeführt.

Tabelle 11. Temperaturabhängigkeit der Fällbarkeit von 2 Polystyrolen. (Lösungsmittel: Benzol; Fällungsmittel: Methanol.)

Temperatur °C	Fällbarkeit (γ^*) für $P = 385$	Fällbarkeit (γ^*) für $P = 2200$
0·2	27·2	21·5
8·0	28·3	22·6
19·5	30·3	24·9
30·4	32·2	25·9
40·5	33·8	27·6
51·0	36·1	29·5

Wie die Figur zeigt, trifft qualitativ der erwartete Effekt zu, daß γ^* mit der Temperatur linear ansteigt[1]). Eine quantitative Betrachtung zeigt jedoch, daß die Verhältnisse komplizierter sind, als

[1]) S. GLÜCKMANN findet ähnliche Kurven bei der Fällung von Benzylcellulose aus Benzollösungen (Kolloid-Z. 76 (1936) 74).

nach Gleichung (29) in der oben angegebenen einfachsten Interpretation zu erwarten ist. Es müßte nämlich nach Gleichung (30)

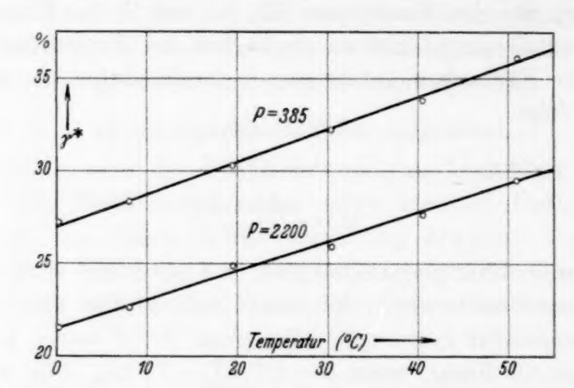


Fig. 9. Abhängigkeit der zur Fällung notwendigen Methanolkonzentration (γ^*) von der Temperatur bei 2 Polystyrolen (Tabelle 11).

und (31) α von der Temperatur unabhängig sein und ψ mit wachsendem Polymerisationsgrad allmählich verschwinden. Trägt man

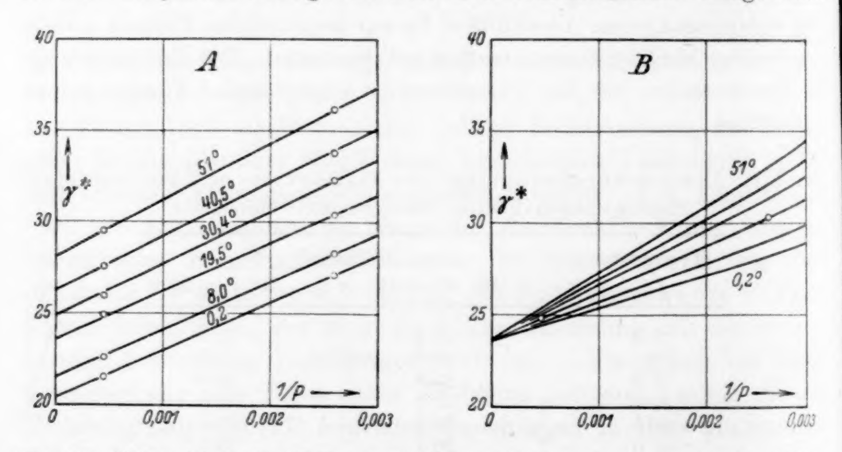


Fig. 10. Abhängigkeit der Fällungsmittelkonzentration γ^* vom reziproken Polymerisationsgrad bei verschiedenen Temperaturen (Tabelle 11).
A gemessene Werte. *B* nach Gleichung (29) für $\vartheta = T$ berechnete Werte.

daher γ^* als Funktion des reziproken Polymerisationsgrades auf (wie in Fig. 7 und 8), so müßten die zu verschiedenen Temperaturen gehörenden Kurven die Kurvenschar der Fig. 10B ergeben.

Experimentell ergibt sich jedoch die Schar der Fig. 10a, die hiervon völlig abweicht. Hieraus ist zu schließen, daß von den Konstanten A, B und K einige oder alle von der Temperatur beeinflußt werden. Man könnte deshalb versuchen, die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit durch eine ähnliche Beziehung wiederzugeben wie die der Verteilung in Gleichung (6). Um über diese Verhältnisse Näheres zu erfahren, wird jetzt die Verteilung des Fällungsmittels zwischen der Lösungsphase und dem Bodenkörper untersucht.

Man könnte noch versuchen, die komplizierte Abhängigkeit der Fällbarkeit von der Temperatur dadurch zu erklären, daß letztere den gelösten Stoff selbst beeinflußt. Das ist aber gerade beim Polystyrol sicher nicht der Fall, da dieses sehr widerstandsfähig gegen Temperaturänderungen ist[1]). Eher kann man solche Effekte bei den oben besprochenen Löslichkeitsversuchen GREENS am Hämoglobin vermuten, wo bei höheren Temperaturen bereits die Denaturierung eine Rolle spielen könnte.

Es wäre ferner denkbar, daß die Temperatur den Lösungszustand beeinflußt; etwa in dem Sinne, daß die gelösten Moleküle zu Micellen aggregiert wären, die bei Erhöhung der Temperatur verkleinert werden bzw. zerfallen. Die verkleinerten Micellen würden dann eine erhöhte Löslichkeit bzw. eine verringerte Fällbarkeit haben. Versuche über die Temperaturabhängigkeit des osmotischen Drucks von Polystyrollösungen zeigten jedoch, daß solche Aggregationserscheinungen in diesen nicht auftreten[2]).

IV. Allgemeine Schlußfolgerungen über den Lösungszustand hochmolekularer Verbindungen.

In dieser Arbeit wurden auf die Löslichkeit hochmolekularer Verbindungen keine anderen Gesichtspunkte angewandt, als solche, die auch aus der Theorie niedermolekularer Lösungen bekannt sind. Auch der Einfluß des Molekulargewichts, der bei den hochmolekularen Stoffen so stark hervortritt, ist bereits in niedermolekularen Lösungen bemerkbar, wie die oben besprochenen Untersuchungen BRÖNSTEDS zeigen. Im Sinne der hier vorgetragenen Auffassung besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen der Fällung einer

---

[1]) Vgl. STAUDINGER, H., Buch, S. 205. [2]) SCHULZ, G. V., Z. angew. Ch. 49 (1936) 863; Z. physik. Chem. (A) 180 (1937) im Druck.

in Aceton gelösten Nitrocellulose oder etwa der Fällung einer alkoholischen Lösung von Naphthalin oder eines Fettes durch Zusatz von Wasser.

Dieses zu bemerken erscheint mir deshalb als notwendig, weil man für hochmolekulare Stoffe vielfach einen grundsätzlich anderen Lösungszustand annehmen zu müssen glaubt als für niedermolekulare Stoffe[1]), was sich z. B. auch in der angewandten Terminologie äußert. So werden oft die hier behandelten Lösungsvorgänge als Peptisationen bezeichnet, womit offenbar zum Ausdruck gebracht werden soll, daß die Lösung eines hochmolekularen Stoffs ihrem Wesen nach einer Emulsion oder dem Sol eines Metalls, Metalloxyds usw. näher steht als den echten Lösungen organischer Verbindungen in organischen Lösungsmitteln. Nachdem jedoch in den letzten Jahren durch chemische Untersuchungen nachgewiesen werden konnte, daß eine beträchtliche Anzahl wichtiger organischer Verbindungen existiert, die aus sehr großen, aber durch normale Hauptvalenzen zusammengehaltenen Molekülen aufgebaut sind[2]), liegt kein Grund zu der Annahme vor, daß deren Lösung auf anderen Ursachen beruht als die der bisher meist untersuchten niedermolekularen Stoffe.

Besondere Schwierigkeiten bereitet vorläufig noch der eigentümliche zwischen dem festen und flüssigen Zustand liegende Aggregatzustand, den der Bodenkörper hochmolekularer Lösungen annimmt. Jedoch scheint auch dieses Verhalten des Bodenkörpers nicht ganz ohne Analogon bei niedermolekularen Lösungen zu sein. So tritt bekanntlich beim Vermischen von Calciumchlorid mit Wasser zunächst eine starke positive Wärmetönung auf, die auf der Anlagerung von sechs Wassermolekülen (Hydratation) beruht. Aus diesem stark wasserhaltigen Bodenkörper geht dann das Salz mit negativer Wärmetönung in Lösung. Ähnlich wie hier die Verbindung mit dem Lösungsmittel (Solvatation) ein von der eigentlichen Lösung unabhängiger Vorgang ist, so daß unter Umständen ein stark solvatisierter, aber trotzdem schwer löslicher Bodenkörper entsteht, so ist der „Gelzustand“ der hochmolekularen Stoffe wahrscheinlich als Ausdruck

---

[1]) Vgl. etwa MacBain, Nature **1935**, **I**, 1033. [2]) Vgl. die im Abschnitt IIIb erwähnten Arbeiten von H. Staudinger; vgl. ferner über Stärke und Glykogen: Staudinger, H. und Husemann, E., Liebigs Ann. Chem. **527** (1937) 202; **530** (1937) 1; über Cellulose: Staudinger, H. und Daumiller, G., Liebigs Ann. Chem. **529** (1937) 219.

einer solchen Solvatation aufzufassen[1]). Das Solvat kann dann mit positiver Wärmetönung in Lösung gehen, wobei bei hochmolekularen Stoffen in der Regel unbegrenzte Mischbarkeit auftritt[2]). Oder die solvatisierten Moleküle lösen sich mit negativer Wärmetönung; dann tritt begrenzte Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit ein[3]).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich verbindlichst für die Gewährung eines Forschungsstipendiums, durch das diese Arbeit ermöglicht wurde.

---

1) SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (A) **160** (1932) 409. Naturwiss. **25** (1937) 346. Die Solvatation hochmolekularer Stoffe wäre hiernach wesentlich größer als die niedermolekularer Stoffe und ferner lägen bei den höheren Solvatationsgraden keine stöchiometrischen Verhältnisse mehr vor.

2) Vgl. Abschnitt II c.

3) Messungen der Wärmetönung in schlechten Lösungsmitteln, über die a. a. O. genauer berichtet wird, bestätigen dieses. So ist die Quellungswärme von Polystyrol in Aceton größer als die (ebenfalls positive) totale Lösungswärme. Als wahre Lösungswärme muß man die Differenz dieser beiden Wärmetönungen ansehen. Diese ist negativ, was in guter Übereinstimmung damit steht, daß nur sehr niedermolekulare Polystyrole in Aceton löslich sind.

Freiburg i. Br., Chemisches Laboratorium der Universität.

Quantitative Bestimmung der Orientierung der Kristallite in Faserstoffen.

Von

Rolf Hosemann.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 5. 37.)

Es wird ein photometrisches Verfahren beschrieben, mit dem man den Orientierungsgrad der Kristallite in Faserstoffen bis auf wenige Prozent genau bestimmen kann. Hierzu wird ein Photometertischchen mit Gradeinteilung benötigt, das um 360° drehbar ist.

Einleitung.

Ganz allgemein läßt sich aus der Ausdehnung der Schwärzungsmaxima längs ihrer DEBYE-Ringe aussagen, bis zu welchem Grade ungefähr die Kristallite in dem zu untersuchenden Präparat gleichgerichtet sind.

Um sich über die hierbei auftretenden Verhältnisse klar zu werden, gehen wir am besten von dem Röntgendiagramm eines Einkristalls aus. Bekanntlich besteht dieses aus einzelnen scharfen Schwärzungspunkten, deren Größe lediglich von dem Öffnungswinkel der einfallenden Strahlung und der makroskopischen Ausdehnung des Kristalls abhängt. Ähnliche Verhältnisse würden sich auch für Fasern ergeben, deren Kristallite alle mit ein und derselben kristallographischen Richtung zur Faserrichtung parallel stehen. Eine solche Faser nennt man „ideal orientiert".

Die hierbei möglichen Kristallitlagen kann man sich am einfachsten dadurch hergestellt denken, daß man einen Einkristall — einen einzigen Kristalliten! — während der Belichtung um eine Achse dreht, die der Faserrichtung entspricht. Dabei ist dann nur das räumliche Nebeneinander der verschiedenen noch möglichen Kristallitstellungen in der Faser durch ein zeitliches Hintereinander des rotierenden Einkristalls ersetzt. Beide Diagramme zeigen prinzipiell dasselbe Bild.

In der Natur liegen die Verhältnisse jedoch komplizierter, da es ideal orientierte Fasern nicht gibt. Je nach dem Orientierungsgrad weicht die Einstellung der Kristallite mehr oder weniger von der

idealen Fasertextur ab. Die im Idealfall zur Faserrichtung parallele kristallographische Richtung streut um einen gewissen Winkelbetrag um die Faserachse. Im Röntgendiagramm äußert sich dieses dadurch, daß die Schwärzungsmaxima längs ihrer DEBYE-Ringe verbreitert sind.

In Fig. 1 sei ein solcher Interferenzfleck schematisch durch Niveaulinien dargestellt. M sei der Mittelpunkt des dazu gehörigen DEBYE-Kreises, S_1 seine Schwärzung an der Stelle 1, S_2 an der Stelle 2 und S_0 die Schleierschwärzung außerhalb des Ringgebietes. Der Punkt 3 liegt auf halber Höhe zwischen 1 und 2. Dann definiert der Winkel $3-M-3'$ die Halbwertsbreite α, die sich besonders gut zur quantitativen Fassung der Orientierungsverhältnisse eignet. $\alpha/2$ ist ein Maß für die Abweichung der Kristallitrichtungen von der Faserachse. Wir können es den „Halbwertsstreuwinkel" nennen.

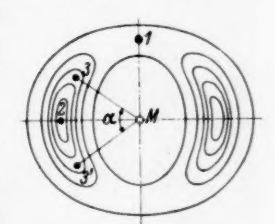


Fig. 1.

Das menschliche Auge reagiert nun gleichzeitig auf verschiedene Größen des in Fig. 1 dargestellten Schwärzungsbildes, ohne sie aber richtig auseinanderhalten zu können. Aufnahmen mit in Wirklichkeit gleichem Orientierungsgrad scheinen ihm bisweilen ganz unterschiedliche Halbwertsbreiten zu haben, wenn andere Größen sich ändern, die mit der Orientierung gar nichts zu tun haben. Beispielsweise geschieht das schon durch verschiedene Belichtungszeit. Während diese Störung aber vermieden werden kann, indem man nur gleich stark geschwärzte Diagramme vergleicht, gibt es andere Erscheinungen, die nicht durch experimentelle Mittel auszuschalten sind; so ein verschieden steiler Abfall der Schwärzung S_2 in radialer Richtung, der durch verschiedene Präparateigenschaften bestimmt ist (Größe der Kristallite usw.), oder ein verschiedenes Verhältnis von S_1 zu S_2, das hauptsächlich durch die Zahl der vollkommen unorientierten Kristallite hervorgerufen wird. Man muß daher beim visuellen Abschätzen der Halbwertsbreite sehr vorsichtig sein und mit einer großen Fehlergrenze rechnen. In besonders ungünstigen Fällen traten im hiesigen Institut bei der Beurteilung solcher Röntgendiagramme sogar Diskrepanzen von mehr als 100% auf. Da für viele Fragen der Textilwissenschaft aber Unterschiede von wenigen Prozenten von Bedeutung sein können, wurde eine quantitative Methode ausgearbeitet, die auf etwa 4% genau ist.

Beschreibung der Methode.

Zu bestimmen war die Orientierung verschiedener Kunstseideproben, die uns vom Forschungsinstitut für Textilindustrie Reutlingen-Stuttgart zur Untersuchung übergeben worden waren. Das Diagramm dieser Fasern ist in Fig. 2 wiedergegeben und ist schematisch in Fig. 3 dargestellt:

Auf einem intensiv erscheinenden Ring liegen die drei Reflexe A_3, A_4 und II_1. Die Aufnahme wurde $^1/_2$ Stunde in einer Kammer mit 57·3 mm Durchmesser mit $Cu-K$-Strahlung und Nickelfilter belichtet. Wie bei allen Faserstoffen sind die beiden Äquatorinterferenzen A_3 und A_4 besonders stark und treten bei der kurzen Belichtungszeit in der zum Photometrieren geeigneten Schwärzung auf, während II_1 beim Photometrieren nur wenig in Erscheinung tritt. Während mit den ersteren die Halbwertsbreite bestimmt wird, dient II_1 zum Justieren:

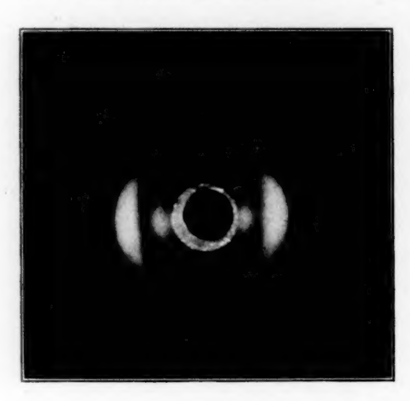


Fig. 2.

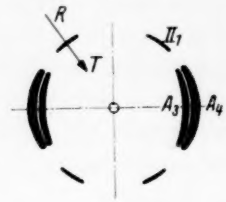


Fig. 3.

Die Aufnahme wird so auf einen drehbaren Photometertisch gelegt, daß der $A_3-A_4-II_1$-Ring konzentrisch zur Drehachse liegt. Das läßt sich auf einer Drehbank mit großer Genauigkeit erreichen. Nunmehr wird das quadratisch ausgeblendete Lichtbündel von etwa 10^{-2} mm² solange in Richtung $R-T$ verschoben (Fig. 3), bis es genau auf dem Maximum von II_1 liegt. Da diese Interferenz im Gegensatz zu A_3-A_4 in radialer Richtung recht scharf ist, hat man so eine gut reproduzierbare Justierung erhalten. Zur Kontrolle kann man noch nachprüfen, ob das Lichtbündel auch durch die Maxima der anderen II_1-Interferenzen geht, wenn man den Photometertisch dreht. Das pflegte bei uns stets der Fall zu sein.

Bei der Photometrierung wird das Tischchen nicht mehr verschoben, sondern von 5° zu 5° gedreht. Der jeweils im Zeiß-Photometer abgelesene Elektrometerfadenausschlag wird als Funktion der Drehung aufgetragen. Es ist in Aussicht genommen, diese Drehbewegung mechanisch mit der Verschiebung der Registrierkassette zu koppeln.

In Fig. 4 ist das Ergebnis einer solchen Registrierung um 360° dargestellt. Bei A und D bzw. A' und D' sieht man die Interferenzen II_1. Ihr Abstand beträgt, wie man in der folgenden Tabelle ersehen kann, bei allen untersuchten Faserproben annähernd 120°. Die Linie $A-D$ bzw. $A'-D'$ dient als Nullinie für die A_3-A_4-Interferenz. Auf sie bezogen wird die Halbwertsbreite konstruiert. Diese Konstruktion geschieht nach einem früher bewährten Verfahren[1]). Man legt an die steilste Stelle der Kurve eine Tangente. Durch deren Schnittpunkte B und C mit der Geraden $A-D$ erhält man die „Praktische Meßbreite“ $B-C$. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß man das Gebiet mit der stärksten Schwärzung gar nicht benutzt, also auch gar nicht darauf zu achten braucht, daß in diesem Teil der Elektrometerfadenausschlag proportional der Primärintensität ist.

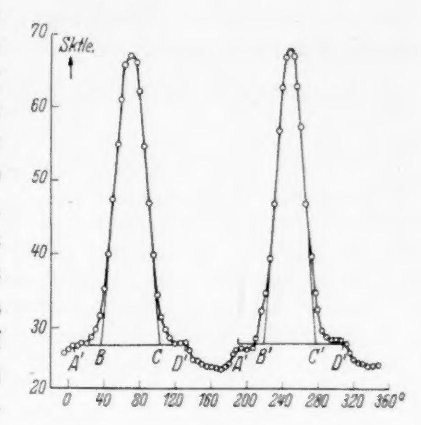


Fig. 4.

Unter der Annahme einer Gaussschen Verteilung — die praktisch stets vorhanden ist — mit dem Kurvenparameter b findet man für

$$\text{die Halbwertsbreite } X_{1/2} = \sqrt{2} \cdot \sqrt{b},$$

$$\text{die praktische Meßbreite } B-C = \sqrt{\ln 2} \cdot \sqrt{b}.$$

Somit ist letztere um $\sqrt{2/\ln 2} = 1{\cdot}7$mal größer als die Halbwertsdicke, und die Umrechnung erfolgt durch Dividieren mit 1·7. Das Ergebnis unserer Untersuchung finden wir in der folgenden Tabelle:

[1]) Hosemann, R., Z. Physik **99** (1936) 412.

Tabelle.

Probe	AD Grad	$A'D'$ Grad	BC Grad	$B'C'$ Grad	Mittel Grad	$\alpha/2$ Grad
1	128	126	50	46	48	14
2	120	118	61	60	60·5	18
3	118	118	66	63	61·5	19
4	120	118	70	65	67·5	20
5	120	120	70	70	70·0	21
6	120	118	90	86	88·0	26

Aus dem Mittel der Werte für die praktische Meßbreite ist in der letzten Spalte durch Dividieren mit $2 \cdot 1{\cdot}7 = 3{\cdot}4$ der Halbwertsstreuwinkel $\alpha/2$ zwischen Kristallitorientierung und Faserachse berechnet. Man sieht, wie die untenstehenden Proben schlechter orientiert sind. Als Genauigkeit kann weniger als 4% angegeben werden, da die Werte der Spalte BC gut mit denen von $B'C'$ übereinstimmen.

Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule Stuttgart.

Über die Kinetik der thermischen Polymerisation von Styrol in Lösung.

Von

H. Sueß, K. Pilch und H. Rudorfer.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 5. 37.)

Die thermische Polymerisation von Styrol ist bei Abwesenheit von Sauerstoff eine homogene, unkatalysierte Reaktion. Ihre Geschwindigkeit und der Polymerisationsgrad der Reaktionsprodukte wurde in Mischungen mit Toluol, Monochlorbenzol und Tetrachlorkohlenstoff bei 80°, 100° und 120° untersucht. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten sind zweiter Ordnung und für Toluol und Monochlorbenzol unabhängig von der Art und Konzentration der zugesetzten Substanz. Die Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades P von der Styrolkonzentration c entspricht einer Beziehung:

$$\bar{P} = \frac{Ac}{Bc + D}.$$

Bei Tetrachlorkohlenstoff ist die Konstante B negativ.

Diese experimentellen Ergebnisse werden verständlich, wenn man annimmt, daß ein Gleichgewicht besteht zwischen der reaktionsfähigen Form der Doppelbindung („Keim") in den wachsenden Ketten und der inaktiven Form im Mono- und Polystyrol. Die die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit bestimmende Lage des Gleichgewichts ist vom Verdünnungsmittel weitgehend unabhängig, die den Polymerisationsgrad bestimmende Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts jedoch stark von der Natur der zugesetzten Substanz abhängig[1]).

I. Einleitung.

Die experimentellen Untersuchungen der Geschwindigkeit thermischer „Vinylpolymerisationen" haben bisher in den meisten Fällen stark von den Versuchsbedingungen, wie Gefäßmaterial und dessen Reinigung, Reinheit der Substanzen, Anwesenheit von Sauerstoffspuren usw., abhängige Ergebnisse gezeigt[2]). Besonders empfindlich sind, wie zu erwarten, die Reaktionsgeschwindigkeiten in verdünnten Lösungen. Da es jedoch nicht möglich ist, eindeutige Aussagen über den Mechanismus von Polymerisationsreaktionen zu machen, ohne die Konzentrationsabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeit

---

[1]) Siehe auch: Vorläufige Mitteilung: Österr. Chem. Ztg. 1937. Nr. 11.

[2]) Breitenbach, J. W. und Raff, R., Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 1107. Staudinger und Schwalbach, Liebigs Ann. Chem. **488** (1931) 8. Dostal, H. und Raff, R., Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 428. Jorde, W., Mh. Chem. **70** (1937) 193.

und Polymerisationsgrad zu kennen, haben wir versucht, unter den reinsten Bedingungen die thermische Polymerisation einer für katalytische Einflüsse möglichst unempfindlichen Substanz in voraussichtlich indifferenten Lösungsmitteln zu untersuchen. Als geeignete Substanz erwies sich Styrol, als Lösungsmittel wurde Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und Monochlorbenzol verwendet. Wir konnten bestätigen, daß geringe Spuren von Luft einen bedeutenden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben. So sind auch von SCHULZ und HUSEMANN[1]) für Styrol in Substanz fast anderthalbmal größere Geschwindigkeitskonstanten beobachtet worden, als wir sie in luftfreiem Styrol erhielten. In Lösung beobachteten wir unter Umständen bereits bei Anwesenheit von einigen Millimetern Luft ein Ansteigen der Anfangsgeschwindigkeit auf über das Doppelte. Die mit rauchender Salpetersäure gereinigte, und nachher im Hochvakuum ausgeheizte Glasoberfläche übt auf die Reaktion keinen Einfluß aus.

II. Experimentelles.

1. Substanzen. Styrol wurde uns von der I. G. Farbenindustrie A.-G.[2]) freundlichst zur Verfügung gestellt. Das über Hydrochinon aufbewahrte Präparat wurde einer mehrfachen fraktionierten Vakuumdestillation unter gereinigtem Stickstoff unterworfen und sofort verwendet.

Toluol schwefelfrei p. a. von Kahlbaum wurde nach längerem Stehen über Phosphorpentoxyd p. a. einer zweimaligen Destillation im reinen Stickstoffstrom unterzogen. Ebenso wurden Monochlorbenzol und Tetrachlorkohlenstoff vor ihrer Verwendung gereinigt.

2. Reaktionsgefäße. Sämtliche Versuche wurden in Gefäßen aus Jenaer Glas ausgeführt, die mit rauchender Salpetersäure gereinigt waren. Für Serienversuche wurde die von BREITENBACH und RUDORFER[3]) beschriebene Anordnung verwendet (Fig. 1). Das die Substanz enthaltende Vorratsgefäß *A* wurde erst vorsichtig mit flüssiger Luft gekühlt, dann wurde evakuiert, und hernach wieder auftauen gelassen, festgefroren und vom neuen abgepumpt. Hierdurch wurden die in der gefrorenen Substanz eingeschlossenen Gase entfernt. Dieser Vorgang konnte mehrmals wiederholt werden. Hierauf wurde

[1]) SCHULZ, G. V. und HUSEMANN, E., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 187.
[2]) Wir danken der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, auch an dieser Stelle hierfür verbindlichst.
[3]) BREITENBACH, J. W. und RUDORFER, H., Mh. Chem. **70** (1937) 37.

bei *E* abgeschmolzen, die Mischung nach dem Auftauen durch Umschwenken auf die einzelnen Reaktionsgefäße verteilt, diese bei *K* abgeschmolzen, vorgewärmt und in den Thermostaten gebracht.

3. Thermostaten. Die innerhalb $\pm 0{\cdot}2°$ konstante Reaktionstemperatur wurde in elektrisch geheizten Luftthermostaten erzielt, die mit einem Quecksilber-Thermoregulator und einem zur Rührung dienenden, rasch laufenden Propeller versehen waren.

4. Bestimmung des Polymeren. Das Polymere wurde in der von MARK und RAFF[1]) angegebenen Weise durch Abdestillieren des Monomeren und des Lösungsmittels bei 10 mm *Hg* Druck im siedenden Wasserbad bis zur Gewichtskonstanz bestimmt. Das so erhaltene

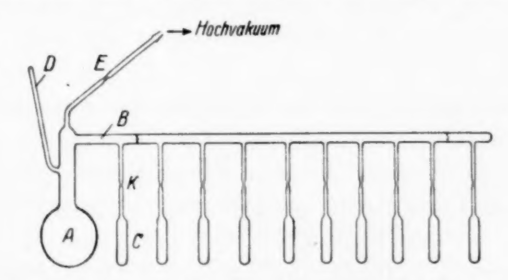


Fig. 1. *A* Vorratsgefäß, *B* Verbindungsrohr, *C* Reaktionsgefäß, *D* Einfüllrohr, *K* Kapillare Verengung zum Abschmelzen.

Reaktionsprodukt wurde nach dem Wägen in Toluol gelöst und in einem OSTWALDschen Viscosimeter die Durchflußzeit dieser Lösung gemessen. Hierbei betrug die Durchflußzeit des Lösungsmittels bei 20° ungefähr 80 Sekunden, die Konzentration der Lösung wurde so gewählt, daß ihre Durchflußzeit um etwa 15 Sekunden größer war[2]).

5. Berechnung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeitskonstante *K* und des mittleren Polymerisationsgrads *P*. Trägt man wie üblich den Logarithmus der Konzentration *c* des vorhandenen Monomeren gegen die Zeit *t* für eine Versuchsserie auf, so erhält man eine Kurve, deren Neigung nach einem linearen Anfangsstück je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger abnimmt. Für die Auswertung der Ergebnisse verwendeten wir prinzipiell nur jene Werte, die aus dem linearen Anfangsstück ermittelt waren, und zwar bis zu Zeiten,

[1]) MARK, H. und RAFF, R., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 275. [2]) STAUDINGER, H., Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932.

bei denen höchstens 15% des Styrols polymerisiert war. Auch für alle späteren Betrachtungen über Polymerisationsgrad und Reaktionsgeschwindigkeit wollen wir uns nur auf den Anfangsteil der Reaktion beschränken, in dem der Einfluß des gebildeten Reaktionsprodukts vernachlässigt werden kann. Die Anfangsneigung der genannten Kurven, jeweils durch die Konzentration dividiert, gibt, richtig umgerechnet, die in Tabelle 3 angegebenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten K.

Wie SCHULZ und HUSEMANN[1]) feststellten, kann die mittlere Kettenlänge nicht ohne weiteres dem mittleren Polymerisationsgrad gleichgesetzt werden, man muß vielmehr auftretende Kettenverzweigungen in Betracht ziehen. Da wir jedoch mit FLORY[2]) annehmen, daß diese Kettenverzweigungen auf einen sekundären Prozeß zurückzuführen sind, und wir bei allen unseren Betrachtungen nur den Anfangsteil der Reaktion ins Auge fassen, wollen wir Kettenverzweigungen als zumindest unabhängig von Temperatur und Styrolkonzentration annehmen. Daher wurde der mittlere Polymerisationsgrad P aus den gemessenen Viscositäten nach STAUDINGER unter Verwendung der von SCHULZ und HUSEMANN angegebenen Korrekturen für bei 100° in Substanz polymerisiertes Styrol berechnet.

III. Versuchsergebnisse.

Aus Tabelle 1 kann man ersehen, daß weder die Glasbeschaffenheit noch die Oberfläche auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Einfluß ist. Auf den mittleren Polymerisationsgrad scheint die Glasoberfläche einen, wenn auch kleinen Einfluß zu haben. Wir konnten auch feststellen, daß Hydrochinon, auch bei relativ großen Konzentrationen (bis zur Sättigung bei 100°) die thermische Polymerisation in Abwesenheit von Sauerstoff nicht beeinflußt.

Tabelle 1. Einfluß der Glasoberfläche. Styrol in Substanz bei 100°.

Zusatz	cm^2/cm^3	$K \cdot 10^{-7}$	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} \cdot 10$	P
Θ	3	6·60	1·78	1980
Jenaer Glasröhrenstücke	10	6·65	1·76	1960
Glaskugeln (gew. Glas) ⌀ = 1 mm .	35	6·74	1·53	1700
Glaskugeln (gew. Glas) ⌀ = 0·3 mm	70	6·56	1·48	1640

[1]) SCHULZ, G. V. und HUSEMANN, E., loc. cit. [2]) FLORY, P. J., J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 241.

Tabelle 2. Meßergebnisse der Serienmessungen.

Styrolkonzentration c in Mol/Liter bei 18°	Zeit in Stunden	% Umsatz	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} \cdot 10$
80° C ohne Zusatz.			
8·76	1	0·35	2·690
8·76	2	0·67	2·458
8·76	4	1·61	2·660
8·76	7·5	3·10	2·583
8·76	15·5	6·47	2·443
8·76	24	9·97	2·400
Mit Toluol.			
4·39	1·5	0·33	2·197
4·39	4·16	0·96	2·296
2·32	7·5	0·79	1·648
2·32	23	2·45	1·907
2·32	48	4·93	1·984
2·32	125	12·11	1·868
2·32	168	15·51	1·725
Mit Tetrachlorkohlenstoff.			
7·00	20	4·82	0·225
7·00	25	6·60	0·248
7·00	30	7·10	0·243
7·00	54	12·51	0·246
5·50	10	1·42	0·138
5·50	20	3·92	0·136
5·50	30	4·82	0·135
4·00	20	1·84	0·081
4·00	25	2·23	0·087
4·00	30	2·75	0·084
4·00	54	5·31	0·083
100° C ohne Zusatz.			
8·76	0·5	0·9	—
8·76	1	2·05	—
8·76	2	4·02	1·728
8·76	3	6·3	1·753
8·76	5	10·60	—
8·76	7	15·15	—
8·76	9	18·02	—
8·76	12	23·51	—
Mit Toluol.			
4·52	8·5	10·28	1·571
4·52	20	22·95	1·380
4·52	62	48·89	—
3·07	8	5·90	—
3·07	15	12·1	1·371
3·07	30	25·3	1·305
2·32	10	6·20	—
2·32	17	9·17	1·215

Styrolkonzentration c in Mol/Liter bei 18°	Zeit in Stunden	% Umsatz	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} \cdot 10$
Mit Toluol.			
2·32	41	19·6	1·129
1·82	20	9·39	1·093
1·82	43	17·26	1·014
1·04	4	1·19	0·658
1·04	7·5	1·45	0·808
1·04	24	5·23	0·738
1·04	74	15·78	0·749
1·04	209	34·84	0·719
0·53	1·5	0·36	0·576
0·53	2·5	0·51	0·549
0·53	7	1·16	0·522
0·53	27	4·35	0·512
0·53	120	15·50	0·504
0·14	70	4·58	0·168
0·14	164	10·67	0·190
Mit Tetrachlorkohlenstoff.			
7·00	8	13·33	0·197
7·00	15	21·85	0·215
7·00	20	26·25	—
7·00	28	31·53	0·189
5·50	7	6·63	—
5·50	15	13·78	0·118
5·50	25	19·64	0·124
4·00	10	6·87	—
4·00	12	7·36	—
4·00	20	12·34	0·077
4·00	28	16·07	—
3·00	8	3·65	0·056
3·00	15	6·5	0·056
3·00	20	8·66	0·063
2·00	15	4·71	—
2·00	20	6·45	0·055
Mit Monochlorbenzol.			
6·00	9·25	13·57	1·66
6·00	15	21·57	1·53
6·00	20	25·38	1·54
6·00	28	34·62	1·55
3·00	9·25	6·77	1·54
3·00	15	11·18	1·54
3·00	20	14·36	1·50
3·00	28	19·69	1·47
1·00	7	1·7	0·93
1·00	15	4·21	0·76
1·00	20	5·36	0·81
1·00	25	6·10	0·91
1·00	34	8·07	0·95

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Styrolkonzentration c in Mol/Liter bei 18°	Zeit in Stunden	% Umsatz	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} \cdot 10$
	120° C ohne Zusatz.		
8·76	1	9·26	1·262
8·76	2	17·06	1·271
8·76	3	24·25	1·283
8·76	4·6	34·50	1·265
8·76	6	43·11	1·288
	Mit Toluol.		
4·59	1·5	5·37	1·093
4·59	5	19·12	1·008
2·32	5	9·82	0·841
2·32	15·5	26·61	0·777
2·32	23·5	35·32	0·784
1·04	7·5	5·59	0·526
1·04	24	17·02	0·475
1·04	74	38·32	0·475

In Tabelle 2 sind die Meßergebnisse von Serienmessungen angegeben. Die in Tabelle 3 angegebenen Werte stellen Mittelwerte von Messungen bei Zeiten dar, zu denen bis zu 15% polymerisiert war.

Wie man aus Tabelle 3 entnehmen kann, ist die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit in Toluol und Monochlorbenzol sowie in den verdünnteren Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff zweiter Ordnung. Die mittlere Kettenlänge nimmt bei geringen Zusätzen von Toluol und Monochlorbenzol nur wenig mit der Konzentration ab, Tetrachlorkohlenstoff jedoch verursacht schon in kleinen Konzentrationen eine starke Abnahme. Mit zunehmender Verdünnung wird der Polymerisationsgrad in allen Fällen schließlich proportional der Konzen-

Tabelle 3. Geschwindigkeit und Polymerisationsgrad.

Lösungsmittel	c (Mol Styrol im Liter bei 18°)	$K = -\frac{dc}{dt} \cdot \frac{1}{c^2} \cdot 10^7$	$\bar{P}$
	$T = 80°$ C.		
—	8·76	1·33	2800
Toluol	4·59	1·39	2500
„	2·32	1·32	2100
CCl_4	7·00	1·03	270
„	5·50	0·76	150
„	4·00	0·65	95

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Lösungs-mittel	c (Mol Styrol im Liter bei 18°)	$K = -\frac{dc}{dt} \cdot \frac{1}{c^2} \cdot 10^7$	$\bar{P}$
	$T = 100°$ C.		
—	8·76	7·1	1900
Toluol	4·52	7·7	1700
„	3·07	7·3	1500
„	2·32	7·5	1350
„	1·86	7·3	1200
„	1·04	5·8	830
„	0·53	8·6	580
„	0·14	13·5	190
C_6H_5Cl	6·00	7·3	1800
„	3·00	7·1	1680
„	1·00	7·5	1000
CCl_4	7·00	6·0	230
„	5·50	4·9	125
„	4·00	4·5	90
„	3·00	4·2	62
„	2·00	4·4	
	$T = 120°$ C.		
—	8·76	30·6	1410
Toluol	4·59	22·5	1200
„	2·32	25·0	860
„	1·04	22·0	530
CCl_4	7·00	23·8	170

tration. Trägt man $1/\bar{P}$ gegen $1/c$ auf, dann liegen die Meßpunkte für Toluol und Monochlorbenzol innerhalb der Fehlergrenzen (bei Tetrachlorkohlenstoff treten systematische Abweichungen auf) auf einer Geraden.

IV. Diskussion.

Nimmt man an, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der wachsenden Ketten unabhängig ist von der Kettenlänge, dann ist die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit

$$-dc/dt = k_w c c^* \tag{1}$$

(c^* = Konzentration der wachsenden Ketten, k_w = Geschwindigkeitskonstante). Ferner sei die Wachstumsgeschwindigkeit groß gegen die Keimbildungsgeschwindigkeit (Kettenbildungsgeschwindigkeit) und Desaktivierungsgeschwindigkeit der wachsenden Ketten (Kettenabbruchsgeschwindigkeit), so daß

$$\text{Kettenbildungsgeschwindigkeit} = \text{Desaktivierungsgeschwindigkeit}. \tag{2}$$

Die experimentellen Ergebnisse stehen dann mit folgenden weiteren Annahmen in Einklang (N = Gesamtzahl der Mole im Liter):

$$\begin{aligned} \text{Keimbildungsgeschwindigkeit} &= k_1 c^2 + k_2(N-c)c \\ \text{Desaktivierungsgeschwindigkeit} &= k_3 c c^* + k_4(N-c)c^*. \end{aligned} \quad (3)$$

Daraus folgt

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{c^2 k_w (k_1 c + k_2(N-c))}{k_3 c + k_4(N-c)}. \quad (4)$$

Die experimentell gefundene zweite Ordnung der Reaktion ergibt sich, wenn man annimmt, daß die Konzentration der wachsenden Ketten durch eine vom Verdünnungsmittel unabhängige Gleichgewichtskonzentration (c^*/c = const) gegeben ist, daß also

$$k_1/k_2 = k_3/k_4, \quad (5)$$

dann ist die Bruttoreaktionsgeschwindigkeitskonstante

$$K = -\frac{dc}{dt}\frac{1}{c^2} = \frac{k_1 k_w}{k_3}. \quad (6)$$

Weitere Annahmen über das Reaktionsschema für die Keimbildungs- und Desaktivierungsreaktion sollen hier nicht gemacht werden, es sind jedoch Versuche im Gange, die eine kinetische Deutung dieser zunächst rein formalen Ansätze ermöglichen sollen.

Für den mittleren Polymerisationsgrad

$$\bar{P} = \frac{\text{Bruttoreaktionsgeschwindigkeit}}{\text{Kettenbildungsgeschwindigkeit}}$$

erhält man

$$\bar{P} = \frac{c k_w}{(k_3 - k_4)c + N k_4} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\bar{P}} = \frac{N k_4}{c k_w} + \frac{k_3 - k_4}{k_w} \quad (7)$$

also eine Abhängigkeit von c, wie sie das Experiment fordert (die Abhängigkeit des N von c kann vernachlässigt werden). Für Toluol und Monochlorbenzol ist $k_3 > k_4$, für Tetrachlorkohlenstoff $k_4 > k_3$. Die Temperaturabhängigkeit von K und $\bar{P}$ in Substanz ($\bar{P} = k_w/k_3$) entspricht innerhalb der Fehlergrenzen der Arrheniusschen Gleichung.

Aus den Messungen ergeben sich folgende Zahlenwerte:

Für die vom Zusatzmittel unabhängigen Größen:

$$k_1 k_w / k_3 = 2{\cdot}5 \cdot 10^6 \cdot e^{-21500/RT}$$

$$k_w / k_3 = 4{\cdot}4 \cdot e^{+4500/RT}$$

$$k_1 = 5{\cdot}7 \cdot 10^5 \cdot e^{-26000/RT}.$$

Für Toluol:

$$k_4/k_3 = k_2/k_1 = \begin{cases} 80^\circ \ldots 0\cdot13 \\ 100^\circ \ldots 0\cdot175 \\ 120^\circ \ldots 0\cdot22 \\ 29\, e^{-3800/RT} \end{cases}$$

$$k_2 = 1\cdot7 \cdot 10^7 \cdot e^{-29800/RT}.$$

Für CCl_4 bei 100°:

$$k_4/k_3 \approx 2\, k_2/k_1 \approx 20.$$

Die Kettenbildungsgeschwindigkeit ist also eine „langsame Reaktion" im Sinne MOELWYN-HUGHES[1]). Sie verläuft in verdünnter CCl_4-Lösung rund 100mal schneller als in Toluol. Gleichung (5) gilt in verdünnter Tetrachlorkohlenstofflösung nicht streng; die Polymerisationsgeschwindigkeit ist dort nur etwa halb so groß. In Fig. 2 sind die gemessenen P-Werte gegen die Styrolkonzentration aufgetragen. Die ausgezogenen Kurven sind nach Gleichung (7) aus den angegebenen Zahlenwerten berechnet.

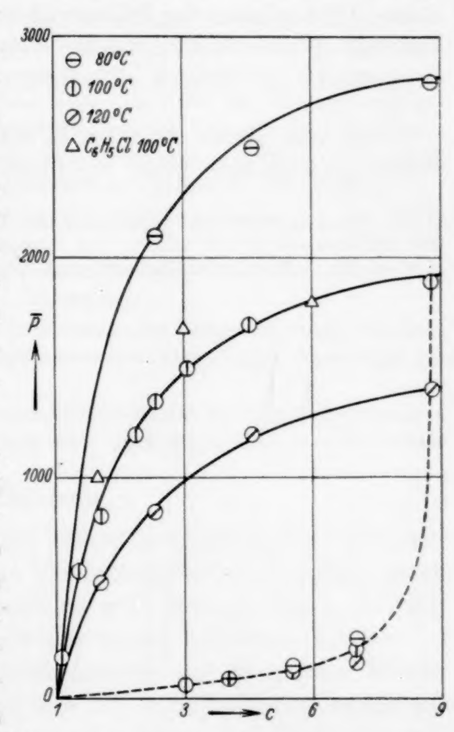


Fig. 2. Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Styrolkonzentration.

Es ist nicht zu erwarten, daß Gleichung (1) stets streng gültig ist, da die Styrolkonzentration c in der Umgebung eines wachsenden Keims durch dessen eigene Kette verringert wird. Man hat aber anscheinend anzunehmen, daß sich das Kettenwachstum bei den untersuchten Konzentrationen so rasch vollzieht, daß sich die statistische Form der Kette, in der der Keim bei langer Kette sicher teilweise eingehüllt wäre, nicht einstellen kann.

[1]) MOELWYN-HUGHES, E. A., The Kinetics of Reactions in Solution. Oxford 1933.

Jedenfalls sieht man, daß durch die einfachsten Annahmen, die über Kettenstart, Wachstum und Abbruch gemacht werden können, hinreichende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erreicht werden kann. Ob weitere kompliziertere Vorgänge eine Rolle spielen, und wie der spätere Verlauf der Reaktion durch das gebildete Polymere beeinflußt wird, soll weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Es erscheint uns jedoch wahrscheinlich, daß die in dem Polystyrol vorhandenen Doppelbindungen in ähnlicher Weise weiterreagieren, wie die der Monostyrolmoleküle. Jedenfalls muß man aus der von SCHULZ und HUSEMANN[1]) gefundenen Abhängigkeit des Polymerisationsgrads von der Zeit schließen, daß ein Weiterwachsen, d. h. eine mehrmalige Aktivierung von Styrolketten im Verlaufe einer Reaktion stattfindet.

Wir sind Herrn Prof. Dr. H. MARK für seine wertvolle Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

[1]) SCHULZ, G. V. und HUSEMANN, E., loc. cit.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

Die Elektrolytwirkung bei Essigsäure. I.

Die Dissoziationskonstante in wäßrigen Alkali- und Ammoniumchloridlösungen.

Von

S. Kilpi und **A. Meretoja.**

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 5. 37.)

Die Dissoziationskonstante wurde in den wäßrigen Alkali- und Ammoniumchloridlösungen aus der Pufferkapazität bestimmt. Die Dissoziationskonstante ist bei demselben Elektrolytgehalt innerhalb der Versuchsfehler unabhängig von der Konzentration der Essigsäure, wenn diese von 0·001 bis 0·2 norm. variiert. Die Vergrößerung der Dissoziationskonstante mit der Konzentration der Essigsäure, die bei diesen Konzentrationen ohne Salzzusatz vorkommt, wird durch die mit der Essigsäurekonzentration erwachsende Ionenstärke verursacht.

Bei derselben Salzkonzentration ist die Dissoziationskonstante der Essigsäure am kleinsten in den KCl-Lösungen und wächst in der Reihenfolge von KCl- bis $LiCl$-Lösungen. In Ammoniumchloridlösungen ist K_A innerhalb der Versuchsfehler ebenso groß wie in den $LiCl$-Lösungen.

Die thermodynamische Dissoziationskonstante der Essigsäure wurde berechnet nach den in den verschiedenen Essigsäurelösungen ausgeführten Messungen der Ionenstärke $\mu \leqq 0{\cdot}005$.

Die in der Bestimmung der Dissoziationskonstante aus der Pufferkapazität zu berücksichtigenden Fehlerquellen und deren Einfluß auf die Resultate werden diskutiert.

1. Einleitung.

Die Dissoziationskonstante der Säuren und Basen ist vom Lösungsmittel und insbesondere von dem Elektrolytgehalt in demselben stark abhängig. Diese Lösungsmittelwirkung muß bekannt sein, z. B. wenn man die Säure—Basen-Gleichgewichte exakt berechnen will.

Wir haben die Dissoziationskonstante der Essigsäure in den Wasser—Essigsäure-Gemischen[1]) aus der Pufferkapazität bestimmt, um die Abhängigkeit der Dissoziationskonstante von der Zusammensetzung des Gemisches zu untersuchen. Die Wirkung der Elektrolyte auf die Ionenaktivitätskoeffizienten und deshalb auch die Wirkung derselben auf die Dissoziationskonstante variiert mit dem Lösungsmittel. Es war deshalb von Interesse, die Dissoziationskonstante

---

[1]) Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 116. Kilpi und Meretoja, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 442.

der Essigsäure bei variierendem Elektrolytgehalt in den verschiedenen Wasser—Essigsäure-Gemischen zu bestimmen.

Die von uns angewendete Methode scheint zu diesem Zweck geeignet zu sein. Als ein in diesem Zusammenhang wichtiger Vorteil derselben kann angeführt werden, daß in ihr die Wirkung der Diffusionspotentiale auf die Resultate zu vernachlässigen ist.

Zunächst wurde die Dissoziationskonstante der Essigsäure in den wäßrigen Alkali- und Ammoniumchloridlösungen bestimmt. In wäßrigen Alkalichloridlösungen ist sie schon früher nach anderen Methoden gemessen worden. Es ergab sich hierdurch eine Gelegenheit, um die aus der Pufferkapazität berechneten Werte mit den nach anderen Methoden ermittelten zu vergleichen. Doch weichen die in den in praktischer Hinsicht wichtigen verdünnteren Salzlösungen von verschiedenen Autoren früher ermittelten Werte verhältnismäßig stark voneinander ab.

Auch sonst erwiesen sich die Messungen in wäßriger Essigsäure vorteilhaft zur Prüfung der von uns angewendeten Methode.

2. Die Bestimmung der Dissoziationskonstante.

a) Die Berechnung der Dissoziationskonstante an der Grenze der Titrierbarkeit.

Man kann die Dissoziationskonstante einer Säure und einer Base aus dem Potentialsprungwert im Anfang der Titration berechnen[1]). Wenn die Voraussetzung einer guten Ausführbarkeit der Verdrängungstitration gilt:

$$K_A \ll c/27, \qquad (1)$$

kann man zur Berechnung der klassischen Konzentrationskonstante die abgerundete Gleichung anwenden:

$$P = 4 \cdot 606 \sqrt{K_A c}, \qquad (2)$$

in welcher P die Pufferkapazität und c die stöchiometrische Konzentration am bezüglichen Punkt bedeuten.

In der Wasserlösung ist die Ungleichung (1) in einem zur Anwendung von (2) genügendem Grade erfüllt, bei Essigsäure in den in der Titration gewöhnlich vorkommenden Konzentrationen. Aber bei stärkeren Säuren und bei Essigsäure in den kleineren Konzentrationen, in denen die Messungen im vorliegenden Falle ausgeführt wurden, soll mit der exakten Gleichung gerechnet werden. Diese

---

[1]) Kilpi, Suomen Kemistilehti (B) **9** (1936) 7, 9. Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 116.

lautet beim Vernachlässigen des Terms $[OH^-]$, der in allen zur Untersuchung genommenen Lösungen klein im Vergleich zu $[H^+]$ ist — in 0·001 mol. Essigsäure, die die verdünnteste untersuchte Lösung war, ist $[OH^-]/[H^+]$ gleich 10^{-10} —:

$$P = 2{\cdot}303 \left\{ \frac{K_A [H^+] c}{(K_A + [H^+])^2} + [H^+] \right\}. \qquad (3)$$

Die zur Berechnung von K_A in (3) anzuwendende Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ im Anfang der Titration kann mit Hilfe der Gleichungen berechnet werden:

$$\left.\begin{aligned} [H^+]_e &= \sqrt{K_A c/(1 + 1/\sigma)} \\ 1/\sigma &= K_A/[H^+]. \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Weil $1/\sigma$ klein neben Eins ist, ist das einem bestimmten Wert von K_A entsprechende $[H^+]_e$ leicht durch Annäherungsrechnung zu ermitteln.

Die Berechnung von K_A mit Hilfe der Gleichungen (3) und (4) kann in folgender Weise ausgeführt werden: Mit einem angenommenen Wert K_A wird nach (4) $[H^+]_e$ berechnet und dieser Wert in (3) eingesetzt. Wenn der sich ergebende Wert P mit dem experimentell ermittelten nicht übereinstimmt, ist die Rechnung mit einem anderen für K_A angenommenen Wert von neuem auszuführen. Wenn die erste Rechnung einen zu großen Wert für P gab, ist der K_A-Wert jetzt kleiner zu wählen. Die Auswertung führt im allgemeinen schnell zum richtigen, der Gleichung (3) genügenden Wert von K_A.

Der zuerst zu messende Potentialsprung im Anfang der Titration ist öfters schwieriger genau zu bekommen als der Wert des maximalen Potentialsprungs der Titrierkurve. Es ist deshalb im allgemeinen vorteilhaft, etwas von einer starken Säure oder Base zu der Lösung zuzufügen und dann über den maximalen Potentialsprung zurückzutitrieren. Der Wert des maximalen Potentialsprungs läßt sich dann im allgemeinen leicht graphisch ermitteln (vgl. S. 375).

Wenn das Maximum des Potentialsprungs genau an dem Äquivalenzpunkt der Verdrängungstitration eintritt, darf K_A mit Hilfe der Gleichung (2) berechnet werden. In verdünnteren Lösungen, wo dies nicht der Fall ist, soll die Wasserstoffionenkonzentration des maximalen Potentialsprungs mit Hilfe der Gleichungen berechnet werden[1]):

$$\left.\begin{aligned} [H^+]_m &= \sqrt{K_A c \frac{1 - 1/\sigma}{(1 + 1/\sigma)^3}} \\ 1/\sigma &= K_A/[H^+]. \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

[1]) Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 242.

Durch Einsetzen dieses Wertes in (3) ergibt sich dann K_A in analoger Weise, wie oben dargestellt wurde.

Die mit der Gleichung (2) ermittelten Werte von K_A sind bei kleinen Essigsäurekonzentrationen zu klein. In der Tabelle 1 ist bei einigen Konzentrationen der Fehler in p_K-Einheiten angegeben, der beim Arbeiten in der Wasserlösung verursacht wird, wenn mit (2) statt der exakten Gleichungen gerechnet wird. Bei größeren Konzentrationen sind die nach (2) berechneten Werte praktisch richtig.

Tabelle 1.

c	0·1	0·05	0·01	0·001
Δp_K	0·010	0·017	0·039	0·141

Bei Säuren, die so stark sind, daß sie keinen maximalen Potentialsprung in der Verdrängungstitration geben, kann K_A mit Hilfe der Gleichungen (3) und (4) aus dem Potentialsprung im Anfang der Titration der Säure berechnet werden.

Beim Bestimmen der Dissoziationskonstante einer schwachen Säure in Gegenwart des Salzes einer schwachen Base ist die von diesem Salz verursachte Zunahme der Pufferkapazität zu berücksichtigen. Deshalb ist nach der Gleichung[1]):

$$P = 2{\cdot}303 \left\{ \frac{K_A [H^+] c}{(K_A + [H^+])^2} + \frac{K'_A [H^+] C_{\text{Salz}}}{(K'_A + [H^+])^2} + [H^+] \right\} \qquad (6)$$

zu rechnen, in welcher K'_A die Hydrolysenkonstante K_w/K_B und C_{Salz} die Konzentration des Salzes sind. Weil in der Säurelösung im allgemeinen $K'_A \ll [H^+]$ ist, kann der zweite Term im Klammerausdruck in der Form $K'_A C_{\text{Salz}}/[H^+]$ geschrieben werden. Die bezügliche Wasserstoffionenkonzentration ergibt sich aus der Gleichung[2]):

$$[H^+]_m = \sqrt{K_A c \frac{1 - 1/\sigma}{(1 + 1/\sigma)^3} + K'_A C_{\text{Salz}}}\,, \qquad (7)$$

indem $K_w/[H^+]_m K_B$ neben Eins vernachlässigt wird.

Gewöhnlich ist $K'_A C_{\text{Salz}} \ll K_A C$ und der zweite Term im Klammerausdruck (6) klein in Vergleich zu den anderen Termen. Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß die Pufferkapazität einer 0·01 norm. Essigsäure ($[H^+]_m \sim 4 \cdot 10^{-4}$) in 4 mol. Ammoniumchlorid ($K_B = 2 \cdot 10^{-5}$) um etwa 0·6 % erhöht wird. Ohne Berücksichtigung der Pufferkapazität von Ammoniumchlorid würde man demnach den K_A-Wert um ungefähr 1·2 % zu hoch bekommen.

1) Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 239. 2) Kilpi, loc. cit., S. 242.

b) Über die Fehler bei der Bestimmung von K_A aus der Pufferkapazität.

Nach den bis jetzt und insbesondere während der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erfahrungen lassen sich die beim Bestimmen von K_A aus der Pufferkapazität zu berücksichtigenden Fehler annähernd auswerten. Diese Auswertung sei hier durchgeführt, weil sie von Nutzen ist bei der weiteren Anwendung der Methode.

Der Wert des maximalen Potentialsprungs, aus dem die Pufferkapazität berechnet wird, kann aus der Potentialsprungkurve graphisch ermittelt werden. Dieses gelingt um so genauer, je flacher die Kurve an der Stelle des Maximums verläuft. Bei den schwächsten Säuren und Basen im Anfang der Titration und bei starken Säuren bzw. Basen am Äquivalenzpunkt der Titration sind die Potentialsprünge so groß, daß die Säure- bzw. Basenzusätze sehr klein genommen werden müssen, um das Maximum genau ermitteln zu können.

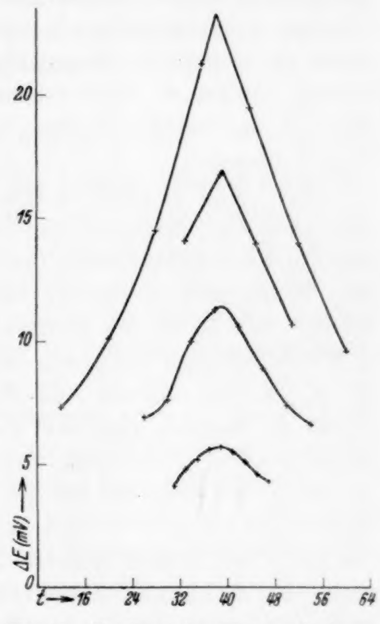


Fig. 1. Prüfung des Extrapolationsverfahrens.

Nach den von uns in nichtwässerigen Lösungsmitteln und in Wasserlösung ausgeführten Messungen ist die Kurve am Maximumpunkt genügend flach, um den maximalen Potentialsprung zuverlässig zu bestimmen, wenn die einzelnen Potentialsprünge am Maximumpunkt ungefähr 6 bis 10 mV betragen.

Aber auch bei größeren Potentialsprüngen kann graphisch ein angenähert richtiger Wert ermittelt werden. Zur Erläuterung der von uns angewendeten graphischen Methode sind in der Fig. 1 vier Kurven gezeichnet worden, in denen die mit verschieden großen in Tropfenzahlen t gemessenen Basenzusätzen sich ergebenden Potentialsprünge derselben Titration dargestellt worden sind. Die durch die Tropfenzahl ausgedrückten Basenzusätze der verschiedenen Kurven stehen im Verhältnis von 1:2:3:4 zueinander. Die graphisch zu ermittelnden maximalen Potentialsprünge sind bei den kleineren

Zusätzen in guter Übereinstimmung miteinander: 5·7, 2 · 5·7, 3 · 5·66, 4 · 5·8. Hierbei ist der Wert des maximalen Potentialsprungs der beiden steilsten Kurven ermittelt worden durch Ziehen von Geraden durch die dem Maximumpunkt am nächsten liegenden Punkte. Wie in diesem Fall, hat sich auch im allgemeinen gezeigt, daß bei steilen Potentialsprungkurven der Schnittpunkt der in genannter Weise gezogenen Geraden Werte gibt, die mit den bei kleinen Zusätzen erhaltenen übereinstimmen. Obgleich in dem oben dargestellten Falle der maximale Potentialsprung der steilsten Kurve 21·3 mV betrug, dürfen zu einer solchen Extrapolation nur ausnahmsweise Kurven angewendet werden, in denen der größte Potentialsprung 15 mV übersteigt.

Bei flach verlaufenden, schwach gekrümmten Kurven läßt sich der maximale Potentialsprung mit einer Genauigkeit ermitteln, die ungefähr gleich der Ablesegenauigkeit des Potentiometers ist. Wenn diese ± 0·05 mV beträgt, wird der maximale Potentialsprung und somit die Pufferkapazität mit einer Genauigkeit von ± 0·08% erhalten bei einem maximalen Potentialsprung von 6 mV. In p_{K_A} würde dadurch ein Fehler von ± 0·007 verursacht. Der Fehler ist kleiner, wenn der Potentialsprung größer ist. Bei Essigsäure war die Abweichung der in denselben Lösungen gemessenen p_{K_A}-Werte voneinander kleiner, als der genannte Fehler es zuläßt. Dies kann dadurch erklärt werden, daß man wegen des flachen Verlaufes der Kurve mehrere Bezugspunkte bekommt zur Bestimmung des maximalen Potentialsprungs. Wenn die Potentialsprungkurve steiler ist, ist der erhaltene Wert stärker von den einzelnen Meßfehlern abhängig.

Die zu behandelnde Methode ist eine Differentialmethode, in der die miteinander verglichenen Potentialwerte nebeneinander unter möglichst gleichen äußeren Verhältnissen gemessen werden. Deshalb ist die Wirkung vieler Fehlerquellen hier verhältnismäßig klein, die in den potentiometrischen Messungen sonst die Genauigkeit der Werte der Dissoziationskonstante beträchtlich verringern können.

Hierzu gehört die Unsicherheit bei der Berechnung der Flüssigkeitspotentiale. Diese haben einen zu vernachlässigenden Einfluß bei der Bestimmung von K_A aus der Pufferkapazität.

Andererseits hat die Bestimmung der Dissoziationskonstante aus der Pufferkapazität ihre spezifischen Schwierigkeiten. So können Fehler in K_A verursacht werden durch die Veränderung des Aktivitäts-

koeffizienten und durch die Änderung des Lösungsvolumens während des Zusetzens der Meßflüssigkeit. Gewöhnlich sind diese Veränderungen jedoch so klein, daß die dadurch verursachten Fehler zu vernachlässigen sind.

Die Änderung der Aktivitätskoeffizienten kann eine in den Rechnungen zu berücksichtigende Wirkung nur bei den kleinsten Ionenstärken haben. In diesem Zusammenhang darf bei solchen kleinen Konzentrationen in Wasserlösung $-\log f = 0{\cdot}5\sqrt{\mu}$ gesetzt werden. Weil $K_A = K_{0,A} f_u / f_H f_A$ ist, bekommt man aus der Gleichung (2) die Beziehung:

$$-\Delta p_{K_A} = 0{\cdot}5\ \Delta\mu / \sqrt{\mu}. \tag{8}$$

$\Delta\mu$ ist die Zunahme der Ionenstärke der Lösung während eines einzelnen Basen- bzw. Säurezusatzes. Bei der Titration bleibt μ oft beinahe konstant und in der obigen Gleichung darf dann $\Delta\mu = 0$ gesetzt werden. $\Delta\mu$ kann höchstens ebenso groß sein wie die Zunahme der stöchiometrischen Konzentration der zugefügten starken Base bzw. Säure. Nach der Gleichung (8) hat die Änderung einen um so größeren Einfluß, je kleiner μ ist. In den Titrationen der 0·001 mol. Essigsäurelösung ohne Salzzusatz war $\sqrt{\mu}$ gleich 0·018 und die Zunahme $\Delta[B]$ der stöchiometrischen Basenkonzentration gleich $0{\cdot}15 \cdot 0{\cdot}02/50$. Wenn die Zunahme der Ionenstärke gleich $\Delta[B]$ angenommen wird, würde nach (8) der Fehler von K_A in p_K-Einheiten 0·002 betragen. Man würde K_A um diesen Betrag zu groß bekommen.

Bei etwas größeren Essigsäurekonzentrationen ist mit verhältnismäßig großen Säure- bzw. Basenzusätzen zu arbeiten, weil die Pufferkapazität mit der Essigsäurekonzentration stärker zunimmt als $\sqrt{\mu}$. Der von der Veränderung der Ionenaktivitätskoeffizienten verursachte Fehler wird deshalb vergrößert. Es zeigte sich, daß dieser Fehler bei Konzentrationen von 0·01 bis 0·1 norm. Essigsäure über die anderen Versuchsfehler steigt. Wie andere diesbezügliche Messungen zeigten, kann der zu behandelnde Fehler vermieden werden, indem die Ionenstärke der Lösung durch einen kleinen Salzzusatz vergrößert wird.

Die Zunahme des Lösungsvolumens während der Titration wirkt in entgegengesetzter Richtung wie die Veränderung des Aktivitätskoeffizienten auf die zu berechnende Dissoziationskonstante. Nach (2) ergibt sich:

$$\Delta p_{K_A} = \frac{1}{2{\cdot}3} \frac{\Delta C}{C}. \tag{9}$$

Wenn die auf 50 cm³ der Lösung bezogenen Zusätze 0·2 cm³ betragen, würde man die Dissoziationskonstante in p_K-Einheiten um 0·002 zu klein bekommen.

Ungünstig auf die erreichbare Genauigkeit in der Bestimmung der Dissoziationskonstante aus der Pufferkapazität wirkt der Umstand, daß der gemessene Wert der Pufferkapazität in die Dissoziationskonstante quadratisch eingeht. Aber auch das gemessene absolute Potential steht in logarithmischer Beziehung zu der Dissoziationskonstante. Am günstigsten für die Bestimmung der Dissoziationskonstante aus dem absoluten Potential sind die Verhältnisse in halbneutralisierter Lösung. In dieser bewirkt ein Fehler von $\pm m$ mV des absoluten Potentials bei Zimmertemperatur den Fehler $\pm m/58$ in p_K. Wegen der Diffusionspotentiale und anderer Umstände ist der wahrscheinliche Fehler des zu messenden absoluten Potentials größer als die oben angenommene Ablesegenauigkeit des Potentiometers. Ein Fehler von $\pm$ 0·007 in p_{K_A}, der bei dieser Ablesegenauigkeit für die Bestimmung von K_A aus der Pufferkapazität gefunden wurde, würde verursacht, wenn der Fehler des gemessenen absoluten Potentials $\pm$ 0·4 mV beträgt.

Nach dem Obigen wird beim Bestimmen der Dissoziationskonstante aus den Potentialsprungwerten der größte Fehler von der Ungenauigkeit der Potentiometerablesung verursacht. Es dürfte sich deshalb lohnen, bei dieser Methode Potentiometer mit größerer Ablesegenauigkeit als $\pm$ 0·05 mV zu verwenden.

c) Die Pufferkapazität gegen starke Säuren und starke Basen im Vergleich miteinander.

Unter der Annahme der vollständigen Dissoziation der starken Säuren und Basen soll man mit den beiden den gleichen Wert für die Pufferkapazität bekommen. In der Wasserlösung ist dies auch gewöhnlich der Fall. Aber in anderen Lösungsmitteln weichen die Werte der Pufferkapazität gegen starke Säuren und starke Basen oft voneinander ab[1]). Es war anzunehmen, dass dieses von einer unvollständigen Dissoziation verursacht wird. Dementsprechend bekommt man durchweg auf der sauren Seite mit den Säuren und auf der basischen Seite mit den Basen größere Pufferkapazitätswerte. Die kleineren Pufferkapazitätswerte entsprechen besser den

1) Kilpi und Warsila, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 429.

theoretischen Voraussetzungen für die Berechnung der Dissoziationskonstante nach den angegebenen Gleichungen.

In wäßriger Essigsäure werden mit *KOH* und *HCl* miteinander übereinstimmende Werte für die Pufferkapazität erhalten, außer in den verdünntesten Lösungen nahe an der Grenze der Ausführbarkeit der Verdrängungstitration von Essigsäure. In diesen Lösungen ist dem Obengesagten entsprechend die Pufferkapazität gegen *HCl* größer als gegen *KOH*. Der Unterschied nimmt zu mit der Abnahme der Konzentration und bei Annäherung an die Grenze der Titrierbarkeit. Dies ist aus der Tabelle 2 ersichtlich, in der die aus den Werten der Pufferkapazität gegen *HCl* und *KOH* berechneten p_{K_A}-Werte bei Konzentrationen von 0·001 bis 0·01 an Essigsäure angeführt sind. Die kleineren mit *KOH* erhaltenen K_A-Werte sind auch in diesem Fall die wahrscheinlicheren. Das aus diesen extrapolierte $K_{0,A}$ stimmt mit demjenigen überein, das aus den in konzentrierteren Lösungen sowohl mit *KOH* als mit *HCl* erhaltenen K_A-Werten extrapoliert wurde, weiterhin auch mit den von anderen Autoren früher gemessenen Wert der thermodynamischen Dissoziationskonstante von Essigsäure.

Tabelle 2.

c_e	$p_{K_A}^{(KOH)}$	$p_{K_A}^{(HCl)}$	Δp_{K_A}	$100\ \Delta c/c$
0·001	4·740	4·666	0·074	−4·5
0·002	4·733	4·690	0·043	−2·7
0·005	4·733	4·704	0·029	−1·1
0·01	4·708	4·697	0·011	−0·3

Die nach Titrationen der Tabellen 9 bis 16 berechneten Werte $100\ \Delta c/c$ geben in Prozent der Essigsäure an, um wieviel der Maximumpunkt des Potentialsprungs von dem Äquivalenzpunkt der potentiometrischen Verdrängungstitration abweicht[1]). Diese Abweichung wächst nach Tabelle 2 stark mit der Abnahme der Konzentration, der Tatsache entsprechend, daß die Konzentrationen nahe an der Grenze der Titrierbarkeit liegen. Mit dem Wert $K_A = 2 \cdot 10^{-5}$ berechnet sich nach der Gleichung $K_A \leqq c/27$ für die Konzentration an der Grenze der Titrierbarkeit $5{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$.

---

1) Vgl.: Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 223.

3. Die Dissoziationskonstante der Essigsäure in Beziehung zum Elektrolytgehalt der Lösung.

Die klassische Konzentrationskonstante steht in der durch die Gleichung:

$$K_A = K_{0,A} f_u / f_H f_A \quad (10)$$

dargestellten Beziehung zu der thermodynamischen Dissoziationskonstante $K_{0,A} \cdot f_H$, f_A und f_u, die Aktivitätskoeffizienten von H^+, A^- und HA, sind von der Zusammensetzung des Gemisches abhängig. Um die Elektrolytwirkung in der Wasserlösung zu untersuchen, soll die Essigsäurekonzentration so klein gewählt werden, daß das Lösungsmittel in seiner Zusammensetzung nicht verändert wird. Andererseits darf die Essigsäurekonzentration nicht so klein sein, daß die Messung der Pufferkapazität ungenau wird. Eine 0·01 mol. Essigsäure erwies sich als genügend konzentriert, um die Pufferkapazität noch genau messen zu können.

Bei dieser Konzentration hat man schon eine reine in der Wasserlösung geltende Elektrolytwirkung. Denn von 0·001 bis 0·01 mol. Essigsäurelösungen waren die erhaltenen K_A-Werte bei allen Salzkonzentrationen konstant, unabhängig von der Essigsäurekonzentration (vgl. die Tabellen 4 bis 6). Auch die in 0·1 norm. Essigsäure erhaltenen K_A-Werte stimmen innerhalb der Versuchsfehler mit den in 0·01 norm. Essigsäure erhaltenen Werten überein.

Es seien die von uns in 0·01 mol. Essigsäurelösung gemessenen K_A-Werte mit den von anderen Autoren in Alkalichloridlösungen ermittelten verglichen.

Dawson und Key[1]) bestimmten die Dissoziationskonstante der Essigsäure durch Vergleich der katalytischen Wirkung von Essigsäure auf die Aceton-Jodreaktion mit der katalytischen Wirkung von Salzsäure. Die Genauigkeit der Berechnung von K_A wird einigermaßen herabgesetzt durch die katalytische Aktivität der undissoziierten Essigsäure. Sie ist von den Autoren in allen Salzlösungen als gleich der in Wasserlösung bestimmten angenommen worden.

Harned und seine Mitarbeiter[2]) haben die Dissoziationskonstante der Essigsäure elektrometrisch bestimmt durch Messen des Potentials der Ketten $H_2 | HCl\,(0{\cdot}01),\ MCl(m) | AgCl | Ag$ und $H_2 | HA\,(0{\cdot}2),\ MCl(m) AgCl | Ag$, die für den vorliegenden Zweck den Vorzug haben,

---

1) Dawson und Key, J. chem. Soc. London **1928**, 1239. 2) Harned und Robinson, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 3157. Harned und Owen, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 5079. Harned und Murphy, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 8.

daß in ihnen keine Diffusionspotentiale vorkommen. Durch ein graphisches Extrapolationsverfahren[1]) wurde für die Dissoziationskonstante der Essigsäure bei unendlicher Verdünnung sowohl der Essigsäure als des zugefügten Salzes der Wert $1^{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$ (bei 25° C) ermittelt. Mit Hilfe dieses Wertes sind aus den angegebenen Werten[2]) der Aktivitätskoeffizienten die klassischen Dissoziationskonstanten berechnet worden, die in den Fig. 2 bis 4 dargestellt worden sind. In der obigen Bestimmung von K_A wird durch einen Fehler im Potentialwert der angegebenen Kette ein verhältnismäßig großer Fehler in K_A verursacht. Denn man muß hierbei mit der Wasserstoffionenkonzentration, deren Logarithmus die Messungen geben, quadratisch rechnen.

Larsson und Adell[3]) haben die Dissoziationskonstante bestimmt durch Messen der Wasserstoffionenaktivität der äquimolekularen Gemische von Essigsäure und deren Natriumsalz in verschiedenen Salzlösungen. Sie arbeiteten mit einer Chinhydronelektrode. Die Potentiale wurden für Diffusionspotentiale und Salzfehler der Chinhydronelektrode korrigiert. Die wegen der Unsicherheit in dieser Rechnung verursachten Fehler in den Potentialwerten werden zu einem großen Teil eliminiert bei der Berechnung der Konzentrationskonstante aus $[aH^+][cA^-]/[cHA]$. Denn die in dieser Rechnung benötigten Werte des Aktivitätskoeffizienten wurden von den Autoren bestimmt durch Messung der Wasserstoffionenaktivität von $0^{\cdot}01$ norm. Salzsäure in denselben Salzlösungen und auch sonst in gleicher Weise wie bei der Bestimmung der Wasserstoffionenaktivität der Essigsäure-Gemische. — Die Fehler in den gemessenen Potentialwerten haben bei der Berechnung von K_A aus der Wasserstoffionenaktivität der Essigsäure—Natriumacetat-Gemische einen kleineren Effekt als bei Essigsäure ohne Natriumacetat.

In den Kaliumchloridlösungen ist die Dissoziationskonstante von Kilpatrick und Mitarbeitern[4]) elektrometrisch, colorimetrisch und reaktionskinetisch bestimmt worden. Bei der elektrometrischen Be-

[1]) Harned und Owen, loc. cit. 5081. Vgl.: Harned und Ehlers, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1350; **55** (1933) 652. [2]) Harned und Murphy, loc. cit., S. 15. Bei der Berechnung von K_A aus den für *LiCl*-Lösungen angegebenen, von Harned und Robinson (loc. cit., S. 3165) gemessenen Aktivitätskoeffizienten ist jedoch mit dem Wert $1^{\cdot}85 \cdot 10^{-5}$ für die thermodynamische Dissoziationskonstante zu rechnen, weil sie mit Anwendung dieses Wertes ermittelt worden sind. [3]) Larsson und Adell, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 352. [4]) Kilpatrick, Chase und Riesch, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2051.

stimmung wurde wie von Larsson und Mitarbeitern die Wasserstoffionenaktivität der Essigsäure—Natriumacetat-Gemische mit Anwendung der Chinhydronelektrode gemessen. Für Diffusionspotentiale und Salzfehler ist keine Korrektion angebracht, weil deren Wirkung nach den Autoren in den Messungen eliminiert wird.

Die meisten Messungen beziehen sich auf *KCl*- und *NaCl*-Lösungen. Die erhaltenen Werte sind in den Fig. 2 bis 4 im Vergleich zu den von uns gemessenen dargestellt worden. Die ausgezogenen Kurven sind nach unseren Werten gezeichnet worden.

Wie aus den Figuren ersichtlich, stimmen unsere Werte mit den von Larsson und Adell in *KCl*- und *NaCl*-Lösungen ermittelten Werten in den verdünnteren Salzlösungen gut überein. Bei größeren Salzkonzentrationen ist der Unterschied größer, obgleich er auch bei diesen im allgemeinen ungefähr von der Größenordnung der Meßfehler ist. Unsere K_A-Werte sind jedoch durchweg kleiner, weshalb hier ein systematischer Fehler vorhanden sein dürfte. In der von uns angewendeten Methode würden alle theoretisch vorauszusehenden systematischen Fehler dahin wirken, daß man eher zu große als zu kleine K_A-Werte bekommt. Es ist zu bedenken, daß der Unterschied von der Unsicherheit bei der Berechnung des Diffusionspotentials und des Salzfehlers der Chinhydronelektrode verursacht wird. Diese Unsicherheit ist eben bei den konzentriertesten Salzlösungen am größten.

Die anderen Werte weichen etwas mehr von unseren Kurven ab. Nach obiger Betrachtung haben die theoretisch vorauszusehenden Fehler bei der Berechnung der klassischen Dissoziationskonstante in den Bestimmungen von Larsson-Adell einen geringeren Einfluß als in den von anderen Autoren ausgeführten Messungen.

In *LiCl*-Lösungen haben früher Dawson und Key sowie Harned und Robinson die Dissoziationskonstante von Essigsäure bestimmt. Die erhaltenen Werte weichen voneinander stark (um 20 bis 40%) ab. Die Bestimmung der Dissoziationskonstante in *LiCl*-Lösungen wird dadurch erschwert, daß dieses Salz wegen der Hydrolyse nur schwer vollkommen neutral darzustellen ist. Dieses beeinträchtigt nicht die Bestimmung der Dissoziationskonstante aus der Pufferkapazität. Die Größe des maximalen Potentialsprungs wird dadurch nicht verändert, daß das Salz basisch ist. Nur wird die Stelle des maximalen Potentialsprungs wegen des Säureverbrauchs etwas verschoben.

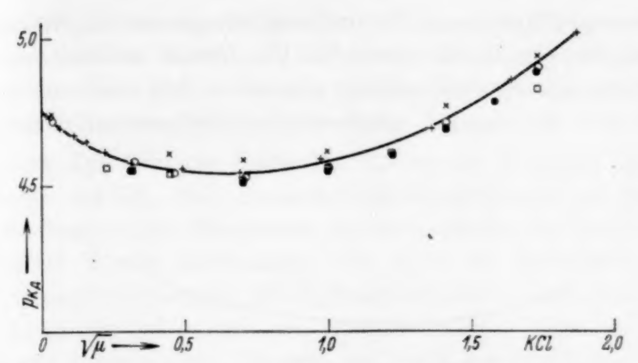


Fig. 2. DAWSON und KEY: ×. HARNED und MURPHY: □. LARSSON und ADELL: ○. KILPATRICK, CHASE und RIESCH: ●. KILPI und MERETOJA: +.

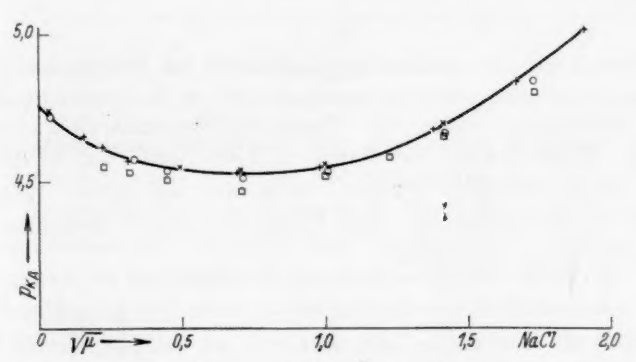


Fig. 3. DAWSON und KEY: ×. HARNED und MURPHY: □. LARSSON und ADELL: ○. KILPI und MERETOJA: +.

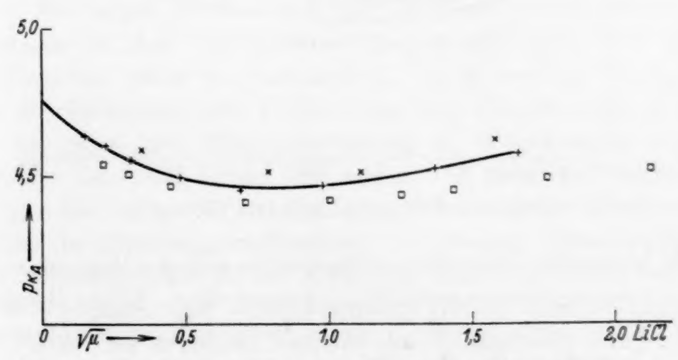


Fig. 4. DAWSON und KEY: ×. HARNED und ROBINSON: □. KILPI und MERETOJA: +.

Die von Harned und Robinson erhaltenen K_A-Werte sind größer als die von uns ermittelten. Ein Gehalt an basischem Salz des $LiCl$-Präparates würde dahin einwirken, daß man mit der von Harned und Mitarbeitern angewendeten Methode zu große Werte

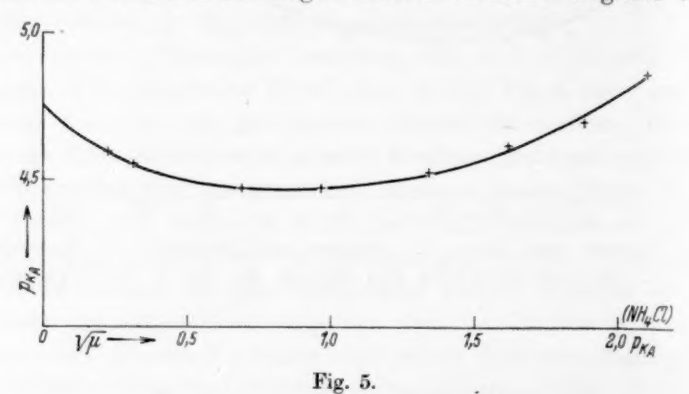


Fig. 5.

für K_A bekommt. Denn die Wasserstoffionenaktivität erscheint wegen der Neutralisation der Säure zu klein, und zwar in der HCl-Lösung verhältnismäßig stärker verkleinert als in der besser gepufferten Essigsäurelösung. Die Dissoziation der Essigsäure wird deshalb scheinbar vergrößert.

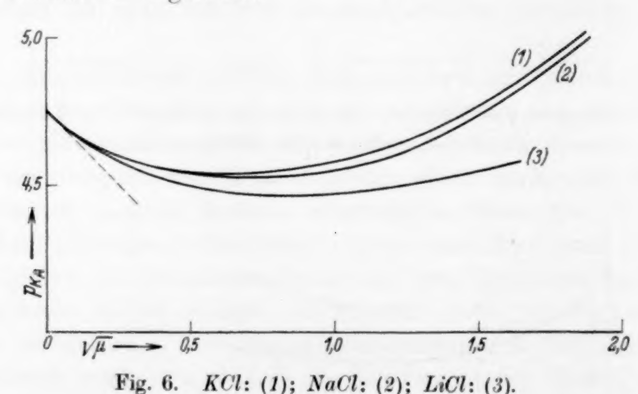


Fig. 6. KCl: (1); $NaCl$: (2); $LiCl$: (3).

In Ammoniumchloridlösung liegen keine anderen Messungen vor als die von uns ausgeführten und in Fig. 5 dargestellten. Bei der Berechnung von K_A wurde nach (6) und (7) für die Pufferwirkung des Ammoniumchlorids korrigiert. Die Korrektion war sogar in den konzentriertesten Ammoniumchloridlösungen von der Größenordnung der Meßfehler.

Nach den oben angestellten Betrachtungen darf man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die in den Figuren ausgezogenen Kurven die Abhängigkeit des K_A von der Ionenstärke in den untersuchten Salzlösungen richtig darstellen.

In der Fig. 6 ist der Gang der Kurven im Vergleich zueinander dargestellt worden. Bei derselben Salzkonzentration ist die Dissoziationskonstante der Essigsäure am kleinsten in den KCl-Lösungen und wächst in der Reihenfolge von KCl- bis $LiCl$-Lösungen. In Ammoniumchloridlösungen ist K_A innerhalb der Versuchsfehler ebenso groß wie in den $LiCl$-Lösungen. Die gestrichelte Linie ist die nach der Debye-Hückelschen Theorie und nach der Gleichung (10) sich ergebende Tangente der Kurve bei unendlicher Verdünnung. Die Kurven weichen schon bei $\mu = 0\cdot01$ merklich von dieser Tangente ab.

4. Die Abhängigkeit der Dissoziationskonstante von der Konzentration der Essigsäure und die thermodynamische Dissoziationskonstante.

Die Dissoziationskonstante der Essigsäure ist außer von dem Elektrolytgehalt auch von der Konzentration der Essigsäure abhängig. Bei großen Konzentrationen der Essigsäure nimmt die Dissoziationskonstante mit Zunahme der Konzentration stark ab[1]). Dagegen nimmt sie bei kleinen Konzentrationen der Essigsäure mit der Konzentration zu, wie auch wegen der dabei stattfindenden Zunahme des Elektrolytgehaltes zu erwarten ist. Doch war diese Zunahme nach den Messungsergebnissen größer als die nach der Elektrolytwirkung in der Wasserlösung berechnete.

Die Messungen wurden nach den in dieser Arbeit gewonnenen Erfahrungen in den verdünnteren Essigsäurelösungen von neuem ausgeführt, um näher zu untersuchen, bis zu welchen Konzentrationen der Essigsäure die Veränderung der Dissoziationskonstante gleich der nach der Elektrolytwirkung in Wasserlösung vorauszusetzenden ist. Auf Grund des auf S. 377 Gesagten wurden die Messungen mit einem KCl-Zusatz ausgeführt, um der Wirkung der Änderung der Aktivitätskoeffizienten vorzubeugen. Denn wegen der großen Pufferkapazität ist bei Essigsäure von den Konzentrationen 0·01 bis 0·1 norm. mit verhältnismäßig großen Zusatzmengen der Meßflüssigkeit zu arbeiten, weshalb die Ionenstärke während der

[1]) Kilpi und Meretoja, loc. cit.

Titration ohne Salzzusatz sich beträchtlich ändert und zu große Werte für K_A verursacht.

Tabelle 3.

C_e	$\sqrt{\mu}$	$P \cdot 10^4$	$K_A \cdot 10^5$	$K_{O,A} \cdot 10^5$	T °C
$0{\cdot}0_3982$	0·0190	5·233	1·82	1·744	20·4
$0{\cdot}0_3985$	0·0176	5·246	1·82	1·749	20·0
$0{\cdot}0_3984$	0·0178	5·261	1·835	1·762	20·0
$0{\cdot}0_21969$	0·0194	7·882	1·85	1·771	20·0
$0{\cdot}0_24878$	0·0244	12·93	1·845	1·747	20·3
$0{\cdot}0_24932$	0·0290	13·17	1·895	1·774	19·8
$0{\cdot}0_24941$	0·0639	13·57	2·01	1·750	20·0
$0{\cdot}0_2998$	0·0664	19·78	2·03	1·759	20·0
0·01989	0·0655	28·11	2·00	1·736	19·5
0·04983	0·0650	45·21	2·015	1·751	20·2
0·09804	0·0649	63·78	2·01	1·747	20·0
0·1862	0·0684	88·78	2·03	1·753	19·5

Weil bei allen Messungen die Ionenstärke $< 0{\cdot}005$ war, kann die Abhängigkeit der klassischen Dissoziationskonstante der Essigsäure von dem Elektrolytgehalt durch die Gleichung dargestellt werden:

$$p_{K_A} = p_{K_{O,A}} - \sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu}). \quad (11)$$

In der Tabelle 3 sind die aus den gemessenen K_A-Werten der verschiedenen untersuchten Essigsäurekonzentrationen mit Hilfe der Gleichung (11) berechneten Werte der thermodynamischen Dissoziationskonstante $K_{O,A}$ angegeben worden.

Die gute Konstanz der in dieser Weise berechneten $K_{O,A}$-Werte zeigt, daß die Dissoziationskonstante in Konzentrationen von 0·001 bis 0·2 norm. an Essigsäure (die Pufferkapazität variiert von $5{\cdot}23 \cdot 10^{-4}$ bis $88{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$) von deren Wirkung unabhängig ist. Die Zunahme der klassischen Dissoziationskonstante mit der Essigsäurekonzentration wird demnach bei diesen Konzentrationen nur durch die dabei stattfindende Zunahme des Elektrolytgehaltes verursacht. Die oben angegebene stärkere Zunahme nach den früheren Messungen wird verursacht von der Veränderung der Aktivitätskoeffizienten während der Titration (vgl. S. 377).

Der Mittelwert $1{\cdot}754 \cdot 10^{-5}$ (20° C) ist in Übereinstimmung mit dem von Harned und Ehlers[1]) für die thermodynamische Dis-

[1]) Harned und Ehlers, loc. cit.

soziationskonstante der Essigsäure ermittelten $1{\cdot}753 \cdot 10^{-5}$ (20° C). Die Abhängigkeit der Dissoziationskonstante von der Temperatur ist bei 20° C nach den Messungen von HARNED und EHLERS so klein, daß die in unserer Messungsreihe vorkommende Temperaturvariation nicht auf das Resultat einwirkt.

Die maximale Abweichung der einzelnen K_A-Werte vom Mittelwert beträgt in p_K-Einheiten $\pm 0{\cdot}005$ in Übereinstimmung mit den auf S. 376 angestellten Betrachtungen. Die Tabelle 3 enthält alle in dieser Reihe ausgeführten Messungen.

5. Die Messungen.

Die zur Bereitung der Lösungen verwendete Essigsäure war Eisessig „für Analyse" von Riedel & Haën. Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Ammoniumchlorid waren Präparate „mit Garantieschein". Das Lithiumchlorid, kristallisiert, war von Fraenkel & Landau und enthielt nach den ausgeführten gravimetrischen Bestimmungen des Chlorgehaltes 3% Wasser.

Als Vorratslösungen dienten Essigsäurelösungen, deren Konzentration 0·01 bis 0·1 bzw. $^1/_1$ norm. war. Zu deren Standardisierung wurden gravimetrisch analysierte Chlorwasserstoffsäurelösungen verwendet, die aus konzentrierter Chlorwasserstoffsäure durch Abtreiben von *HCl* in Leitfähigkeitswasser mit konzentrierter Schwefelsäure bereitet worden waren. Die Titrationen wurden potentiometrisch ausgeführt.

Zur Herstellung der zu untersuchenden Lösungen wurden gewogene Mengen des betreffenden Salzes in der Mischung der gemessenen Mengen von Vorrats-Essigsäurelösung und Leitfähigkeitswasser aufgelöst. Die Konzentrationen in Molen pro Liter Lösung ausgedrückt, berechnet nach den Dichten der Flüssigkeiten, sind in den Tabellen angegeben.

Die zur Messung der Pufferkapazität verwendete Zelle ist früher beschrieben worden[1]). Weil der Einfluß der Temperatur auf die Dissoziationskonstante von Essigsäure bei Zimmertemperatur gering ist[2]), konnte ohne Anwendung eines Thermostaten gearbeitet werden. In den Tabellen ist die in der Zelle gemessene Temperatur angegeben.

---

1) KILPI, Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 443; vgl. KILPI, Z. physik. Chem. (A) 177 (1936) 125. 2) HARNED und EHLERS, loc. cit.

Die Konzentrationen der Meßflüssigkeiten wurden so gewählt, daß der maximale Potentialsprung beim Zufügen von 0·2 cm³ derselben zu 50 cm³ Lösung etwa 7 bis 8 mV betrug. Die Zusatzmengen konnten mit einer Genauigkeit von 0·001 cm³ abgelesen werden.

Die Pufferkapazität ließ sich um so genauer und um so besser reproduzierbar messen, je konzentrierter die Lösung an Essigsäure war. Ein kleiner Salzzusatz erhöht insbesondere bei den kleineren Essigsäurekonzentrationen merkbar die zu erreichende Genauigkeit. Dies wird hauptsächlich von der Zunahme der Leitfähigkeit verursacht.

Als Bezugselektrode diente eine 0·1 norm. Kalomelelektrode. Das Potential derselben gegen die Normal-Wasserstoffelektrode ergab sich mit Anwendung der VEIBELschen Lösung (p_{aH} gleich 2·073 angenommen) als Bezugslösung zu 339·8 mV ohne Elimination des Diffusionspotentials (VEIBEL-Lösung | 0·1 norm: *KCl*). In den in dieser Arbeit ausgeführten Rechnungen braucht man die Werte des absoluten Potentials nicht. Aber in bezug auf die *LiCl*-Lösungen ist deren Kenntnis nötig für die später anzuführende Berechnung der Ionenaktivitätskoeffizienten.

Als elektrolytische Brücken wurden bei den Titrationen zu einer Spitze ausgezogene, mit 0·1 norm. *KCl*-Lösung in Agar-Agar gefüllte Röhrchen oder mit Watte zugestopfte und mit 0·1 norm. *KCl*-Lösung gefüllte Heber verwendet. Die Titrationen ergaben mit diesen beiden Brücken gleiche Potentialsprünge und demnach gleiche Pufferkapazitäts- und K_A-Werte, obgleich die mit den verschiedenen Brücken zu beobachtenden Potentialwerte voneinander bedeutend abweichen konnten.

Wegen der großen Zahl der ausgeführten Titrationen werden nur diejenigen vollständig mitgeteilt, die zur Berechnung der thermodynamischen Dissoziationskonstante der Essigsäure verwendet worden sind. Von den anderen Titrationen sind die beobachteten, für die Berechnung von K_A nötigen Werte tabellarisch zusammengestellt worden. Die angegebenen Konzentrationswerte gelten am maximalen Potentialsprung. Bei der Berechnung der Ionenstärke μ ist die durch den Zusatz der Meßflüssigkeit erfolgte Änderung derselben berücksichtigt worden.

Tabelle 4. Kaliumchloridlösungen.

C_e	$\sqrt{\mu_e}$	$P_e \cdot 10^3$	p_{K_A}	T °C
0·0$_3$983	0·157	0·5631	4·660	20
0·0$_3$982	0·222	0·5888	4·609	20·3
0·0$_3$970	0·697	0·6174	4·542	20
0·0$_3$8823	1·879	0·3714	5·032	20·2
0·0$_2$982	0·116	2·010	4·669	18·0
0·0$_2$983	0·160	2·058	4·648	18·5
0·0$_2$982	0·224	2·141	4·613	18·0
0·0$_2$982	0·315	2·222	4·575	18·0
0·0$_2$977	0·496	2·263	4·556	18·0
0·0$_2$969	0·697	2·297	4·541	18·0
0·0$_2$955	0·978	2·162	4·588	18·0
0·0$_2$930	1·364	1·904	4·692	18·0
0·0$_2$9033	1·646	1·563	4·860	18·0
0·0$_2$8787	1·875	1·296	5·018	18·0
0·09814	0·320	7·280	4·580	21·0
0·09684	0·699	7·599	4·537	19·8
0·08763	1·873	4·154	5·023	20·2

Tabelle 5. Natriumchloridlösungen.

C_e	$\sqrt{\mu_e}$	$P_e \cdot 10^3$	p_{K_A}	T °C
0·0$_2$982	0·160	2·048	4·652	18·0
0·0$_2$976	0·226	2·130	4·614	18·0
0·0$_2$982	0·315	2·240	4·569	18·0
0·0$_2$966	0·697	2·324	4·529	19·0
0·0$_2$959	0·981	2·270	4·547	18·0
0·0$_2$951	1·381	1·970	4·673	18·0
0·0$_2$931	1·671	1·630	4·836	18·0
0·0$_2$914	1·911	1·328	5·011	20·0
0·0931	1·672	5·401	4·821	22·5

Tabelle 6. Lithiumchloridlösungen.

C_e	$\sqrt{\mu_e}$	$P_e \cdot 10^3$	p_{K_A}	E_e[1])	T °C
0·0$_2$982	0·153	2·082	4·638	—	18·0
0·0$_2$982	0·224	2·157	4·604	528	18·5
0·0$_2$983	0·315	2·275	4·556	524	18·8
0·0$_2$966	0·309	2·254	4·557	525	18·0
0·0$_2$965	0·486	2·407	4·496	518	18·0
0·0$_2$978	0·496	2·396	4·506	—	18·5
0·0$_2$962	0·694	2·507	4·456	512	18·5
0·0$_2$957	0·979	2·461	4·469	498	18·5
0·0$_2$938	0·370	2·295	4·526	488	18·5
0·0$_2$921	1·662	2·148	4·577	475	18·2
0·09270	1·669	7·216	4·562	447	21

[1]) Das Potential des maximalen Potentialsprungs ohne Herauseliminierung der Flüssigkeitspotentiale. Die Titration wurde mit Anwendung von $KCl-H_2O$-Brücke ausgeführt.

Tabelle 7. Ammoniumchloridlösungen.

C_e	$\sqrt{\mu_e}$	$P_e \cdot 10^3$	p_{K_A}	T °C
$0{\cdot}0_2973$	0·226	2·168	4·595	20
$0{\cdot}0_2969$	0·316	2·262	4·554	17·8
$0{\cdot}0_2955$	0·692	2·450	4·472	20·6
$0{\cdot}0_2937$	0·969	2·429	4·472	21·5
$0{\cdot}0_2934$	0·968	2·419	4·475	17·8
$0{\cdot}0_2903$	1·345	2·254	4·523	20·5
$0{\cdot}0_2875$	1·620	2·003	4·616	20·2
$0{\cdot}0_2845$	1·884	1·802	4·697	20·0
$0{\cdot}0_2810$	2·110	1·479	4·866	20·0

Tabelle 8. (Zur Prüfung des graphischen Extrapolationsverfahrens von $\Delta E_{max.}$, vgl. Fig. 1.) Im Anfang: $C = 0{\cdot}01$; $C_{KCl} = 0{\cdot}1$; $v = 50$ cm³. Titriert mit 0·2051 norm. KOH.

a	t_1	t_2	t_3	t_4	E	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3	ΔE_4
2·2 cm³ 0·1080 norm. HCl	—	—	—	—	476·0				
0·230	—	—	—	8	481·7				
0·470	—	—	—	16	489·0	—	—	—	7·3
0·700	—	—	—	24	499·1	—	—	—	10·1
0·815	—	28	—	—	506·0	—	6·9		
	30	—	30	—	509·5				
0·930	32	32	—	32	513·6	4·1	7·6	—	14·5
	34	—	—	—	518·4	4·8			
1·045	36	36	36	—	523·6	5·2	10·0	14·1	
	38	—	—	—	529·2	5·6			
1·160	40	40	—	40	534·9	5·7	11·3	—	21·3
	42	—	42	—	540·4	5·5	—	16·8	
1·275	44	44	—	—	545·5	5·1	10·6		
	46	—	—	—	550·1	4·6			
1·390	48	48	48	48	554·4	4·3	8·9	14·0	19·5
		52	—	—	561·8	—	7·4		
			(54)	—	—	—	—	(10·7)	
		56	—	56	568·4	—	6·6	—	14·0
				64	578·0	—	—	—	9·6

Tabelle 9. $C_e = 0{\cdot}0_3982$; $v_e = 50{\cdot}90$; $\sqrt{\mu_e} = 0{\cdot}0190$; mit $KCl - H_2O$-Brücke; $T = 20{\cdot}4°$ C.

a	Meßflüssigkeit	E	ΔE
0·30	0·02922 n. HCl	548·95	
0·15	0·02295 norm. KOH	555·65	6·7
0·30		562·7	7·05
0·45		570·05	7·35
0·60		576·55	7·5
0·75		584·05	7·5
0·90		591·35	7·3
1·05		598·3	6·95
1·20		604·85	6·55

$\Delta E_{max.}$ (graph.) : 7·53 mV.
$P = 5{\cdot}233 \cdot 10^{-4}$; $K_A = 1{\cdot}82 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 10. $C_e = 0{\cdot}0_3984$; $v_e = 50{\cdot}80$; $\sqrt{\mu_e} = 0{\cdot}0178$; mit KCl – Agar-Agar-Brücke; $T = 20{\cdot}0°$ C.

a	Meßflüssigkeit	E	ΔE
0·30	0·02922 n. HCl	549·6	
0·15	0·02295 norm. KOH	556·35	6·75
0·30		563·55	7·2
0·45		571·0	7·45
0·60		578·5	7·5
0·75		585·9	7·4
0·90		593·0	7·1

$P = 5{\cdot}261 \cdot 10^{-4}$; $K_A = 1{\cdot}835 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 11. $C_e = 0{\cdot}0_3985$; $v_e = 50{\cdot}78$; $\sqrt{\mu_e} = 0{\cdot}0176$; mit Agar-Agar-Brücke; $T = 20^\circ$ C.

a	Meßflüssigkeit	E	ΔE
0·30	0·02922 n. HCl	548·6	
0·15	0·02295 norm. KOH	555·3	6·7
0·30		562·5	7·2
0·45		570·0	7·5
0·60		577·5	7·5
0·75		584·8	7·3
0·90		591·7	6·9

$\Delta E_{max.}$ (graph.) : 7·53 mV.

$P = 5{\cdot}246 \cdot 10^{-4}$; $K_A = 1{\cdot}82 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 12. $C_e = 0{\cdot}0_21969$; $v_e = 50{\cdot}80$; $\sqrt{\mu_e} = 0{\cdot}0194$; mit Agar-Agar-Brücke; $T = 20{\cdot}0^\circ$ C.

a	Meßflüssigkeit	E	ΔE
0·30	0·02922 n. HCl	543·65	
0·20	0·02295 norm. KOH	549·7	6·05
0·40		556·2	6·5
0·60		562·85	6·65
0·80		569·3	6·45
1·00		575·3	6·0
1·20		581·0	5·7

$P = 7{\cdot}882 \cdot 10^{-4}$; $K_A = 1{\cdot}85 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 13. $C_e = 0{\cdot}0_24878$; $v_e = 51{\cdot}25$; $\sqrt{\mu_e} = 0{\cdot}0244$; mit Agar-Agar-Brücke; $T = 20{\cdot}3^\circ$ C.

a	Meßflüssigkeit	E	ΔE
0·50	0·02922 n. HCl	530·8	
0·25	0·02295 norm. KOH	535·3	4·5
0·50		540·15	4·85
0·75		545·2	5·05
1·00		550·25	5·05
1·25		555·2	4·95
1·50		559·7	4·5
1·75		563·8	4·1

$\Delta E_{max.}$ (graph.) : 5·05 mV.

$P = 1{\cdot}293 \cdot 10^{-3}$; $K_A = 1{\cdot}845 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 14. $C_e = 0{\cdot}0_24932$; $v_e = 50{\cdot}69$; $\sqrt{\mu_e} = 0{\cdot}0290$; mit Agar-Agar-Brücke; $T = 19{\cdot}8^\circ$ C.

a	Meßflüssigkeit	E	ΔE
0·30	0·09650 n. HCl	517·75	
0·10	0·08272 norm. KOH	523·0	5·25
0·20		528·85	5·85
0·30		535·35	6·5
0·40		542·5	7·15
0·50		549·6	7·1
0·60		556·35	6·75
0·70		562·55	6·2

$\Delta E_{max.}$ (graph.) : 7·2 mV.

$P = 1{\cdot}317 \cdot 10^{-3}$, $K_A = 1{\cdot}895 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 15. $C_e = 0{\cdot}0_24941$; $v_e = 50{\cdot}60$; $\sqrt{\mu_e} = 0{\cdot}0639$; mit Agar-Agar-Brücke; $T = 20{\cdot}0^\circ$ C.

a	Meßflüssigkeit	E	ΔE
2·00	0·0965 n. HCl	—	
1·95	0·08272 norm. KOH	519·7	
2·05		525·0	5·3
2·15		531·15	6·15
2·25		537·9	6·75
2·35		544·85	6·95
2·45		551·65	6·8
2·55		557·9	6·25

$\Delta E_{max.}$ (graph.) : 7·0 mV.

$P = 1{\cdot}357 \cdot 10^{-3}$; $K_A = 2{\cdot}01 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 16. $C_e = 0{\cdot}0_29984$; $v_e = 50{\cdot}47$; $\sqrt{\mu_e} = 0{\cdot}0664$; mit Agar-Agar-Brücke; $T = 20^\circ$ C.

a	Meßflüssigkeit	E	ΔE
2·10	0·0965 n. HCl	—	
2·00	0·08272 norm. KOH	514·3	
2·15		519·8	5·5
2·30		526·5	6·7
2·45		533·6	7·1
2·60		540·75	7·15
2·75		547·45	6·7
2·90		553·3	5·85

$\Delta E_{max.}$ (graph.) : 7·2 mV.

$P = 1{\cdot}978 \cdot 10^{-3}$; $K_A = 2{\cdot}03 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 17. $C_e = 0·01989$; $v_e = 50·28$; $\sqrt{\mu_e} = 0·0655$; mit Agar-Agar-Brücke; $T = 19·5°$ C.

a	Meßflüssigkeit	E	ΔE
1·90	0·0965 n. HCl	—	
1·60	0·08272 norm. KOH	504·4	
1·80		509·85	5·45
2·00		516·2	6·35
2·20		522·95	6·75
2·40		529·65	6·7
2·60		536·0	6·35
2·80		541·85	5·85

$\Delta E_{max.}$ (graph.): 6·8 mV.

$P = 2·811 \cdot 10^{-3}$; $K_A = 2·00 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 18. $C_e = 0·04983$; $v_e = 50·17$; $\sqrt{\mu_e} = 0·0650$; mit Agar-Agar-Brücke; $T = 20·2°$ C.

a	Meßflüssigkeit	E	ΔE
1·70	0·0965 n. HCl	479·8	
0·20	0·2937 norm. KOH	487·8	
0·30		493·2	5·4
0·40		499·45	6·25
0·50		506·7	7·25
0·60		514·2	7·5
0·70		521·55	7·35
0·80		528·1	6·55

$P = 4·521 \cdot 10^{-3}$; $K_A = 2·015 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 19. $C_e = 0·09804$; $v_e = 51·00$; $\sqrt{\mu_e} = 0·0649$; mit Agar-Agar-Brücke; $T = 20°$ C.

a	Meßflüssigkeit	E	ΔE
1·50	0·0965 n. HCl	479·5	
0·15	0·2937 norm. KOH	485·1	5·6
0·30		491·65	6·55
0·45		499·15	7·50
0·60		507·0	7·85
0·75		514·45	7·45
0·90		521·05	6·6
1·05		526·25	5·2

$\Delta E_{max.}$ (graph.): 7·90 mV.

$P = 6·378 \cdot 10^{-3}$; $K_A = 2·01 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 20. $C_e = 0·1862$; $v_e = 52·06$; $\sqrt{\mu_e} = 0·0684$; mit Agar-Agar-Brücke; $T = 19·5°$ C.

a	Meßflüssigkeit	E	ΔE
1·50	0·0965 n. HCl	477·2	
0·20	0·2937 norm. KOH	483·4	6·2
0·40		490·25	6·85
0·60		497·6	7·35
0·80		504·75	7·15
1·00		511·2	6·45

$\Delta E_{max.}$ (graph.): 7·4 mV.

$P = 8·878 \cdot 10^{-3}$; $K_A = 2·03 \cdot 10^{-5}$.

Der Academia Scientiarum Fennica danken wir auch an dieser Stelle für freundliche Unterstützung.

Helsinki (Finnland), Chemisches Laboratorium der Universität.

Bemerkung zu der Arbeit von P. HARTECK und E. ROEDER „Aktiver Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bei Drucken bis 20 mm *Hg*"[1]).

Von

Alfons Klemenc.

(Eingegangen am 10. 6. 37.)

In der genannten interessanten Abhandlung wird gezeigt, daß es gelingt, bei höheren Drucken (etwa 20 mm *Hg*) in einer Glimmentladung atomare Gase (H_2, O_2, N_2) herzustellen. Es wird dann die Bemerkung gemacht, daß solche Versuche mit Glimmentladungen bei so hohen Drucken bisher nicht möglich gewesen sind.

1. In diesem Punkte jedoch möchte ich auf die Versuche und Ergebnisse hinweisen, welche sich in den Untersuchungen der Glimmlichtelektrolyse darbieten[2]). Die Glimmlichtelektrolyse (G.E.) wird bei Drucken zwischen 10 und 20 mm *Hg* durchgeführt. Die chemischen Reaktionen, welche durch das Glimmlicht hervorgerufen werden, sind auf die Reaktionen angeregter Wassermolekeln, atomaren Wasserstoffs und Sauerstoffs zurückzuführen. Es ist gezeigt worden, daß der polare, an der Flüssigkeitselektrode gebildete Wasserstoff oder Sauerstoff auffallenderweise in der chemischen Wirkung vollständig zurücktritt gegenüber dem apolar, lediglich zufolge der im Glimmstrom aufgewendete Leistung gebildeten Wasserstoff und den angeregten Wassermolekeln. Der atomare Wasserstoff macht sich besonders durch die Bildung der Überschwefelsäure nach der Gleichung

$$2\,H_2SO_4 + 2\,H = H_2S_2O_8 + 2\,H_2$$

bemerkbar[3]). Es ist aus diesem Grunde verständlich, daß sich alle Reaktionen, welche P. HARTECK und E. ROEDER mit den atomaren Gasen nach ihrer Methode gefunden haben, und zwar an Lösungen von

---

[1]) HARTEK, P. und ROEDER, E., Z. physik. Chem. **178** (1937) 389. [2]) I.: Z. Elektrochem. **20** (1914) 485. II.: Z. physik. Chem. **130** (1927) 378. III.: Z. physik. Chem. (A) **154** (1931) 385. Z. Elektrochem. **37** (1931) 742. IV.: Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 343. Z. physik. Chem. (B) **27** (1935) 359. Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 1. [3]) Durch Absaugversuche ist diese Reaktion getrennt von der gleichzeitig laufenden Elektrolyse nachgewiesen worden.

Silbernitrat, Eisen-II-sulfat, Kaliumjodid und organischen Stoffen[1]), auch bei den Versuchen mit der G.E. ergeben haben.

2. In der experimentellen Anordnung der beiden Autoren steht das Rohr der Glimmentladung direkt mit der wäßrigen Lösung, in der die Reaktionen studiert werden, in Verbindung. Es ist nun zu erwarten, daß sich auch in der Entladungsröhre Wasserdampf befinden wird und im Glimmbogen sonach die Bildung von angeregten Wassermolekeln H_2O^* möglich wird. Durch diesen Umstand werden die apparativen Anordnungen von P. Harteck und E. Roeder denen sehr ähnlich, welche bei der G.E. verwendet worden sind. Das Auftreten von H_2O^*-Molekeln in der G.E. scheint mir außer Zweifel. Zumindest vermag man durch diese Annahme die Erscheinungen der G.E. am einfachsten zu deuten. Die Bildung solcher H_2O^*-Molekeln wird übrigens noch in vielen anderen Prozessen angenommen. So z. B. vermag auch G. J. Finch[2]) die Reaktionen eines in feuchten Gasen brennenden Glimmbogens nur durch das Auftreten von H_2O^* zu erklären. Bilden sich jedoch solche Molekeln, dann sind die von den genannten Autoren gefundenen Ergebnisse dahin ergänzend nachzuprüfen. Die Ermittelung der Atomkonzentrationen könnte beim Auftreten energiereicher Molekeln einige Schwierigkeiten ergeben, wenn den Molekeln H_2O^* eine lange Lebensdauer zukommt, was zu vermuten ist.

---

[1]) Das Verhalten organischer Stoffe ist in den Dissertationen von R. Sommer und K. Fuchs, Universität Wien 1926 und 1927 beschrieben. [2]) Finch, G. J., Proc. Roy. Soc. London (A) **129** (1930) 672.

Wien, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Techn. Hochschule.

Bücherschau.

Tauber, H., Enzyme Chemistry. London: Chapman und Hall 1937. 243 S. 15 s.

Moderne Lehrbücher der Enzymchemie sind selten, denn die Enzymologie ist eine Wissenschaft, deren stürmische Entwicklung in den letzten Jahren selbst den auf diesem interessanten Grenzgebiet Arbeitenden überrascht.

Dem Rezensenten liegt eine Neuerscheinung auf dem anglo-amerikanischen Büchermarkt vor, die aus der Feder des ehemaligen Instructor in Biochemistry vom New York Medical College und dem Flower Hospital stammt und in Anlehnung an ein im Jahre 1936 in USA. erschienenes, mehr für den praktischen Gebrauch bestimmtes Werk desselben Verfassers „Experimental Enzyme Chemistry" geschrieben worden ist.

Der Stoff ist in folgende Kapitel unterteilt: 1. Einführung und allgemeine Betrachtungen. 2. Esterasen. 3. Proteolytische Enzyme und Peptidasen. 4. Amidasen. 5. Carbohydrasen. 6. Katalase. 7. Oxydierende Enzyme. 8. Das Flavin-Oxydationssystem von Warburg und Christian und seine Beziehung zu anderen Farbstoffen. 9. Der Zymasekomplex und die alkoholische Gärung. 10. Kohlensäureanhydrase. 11. Luciferase.

Jenseits des Ozeans sind nach bewußter Abkehr von den erfolglosen Isolierungsmethoden der adsorptiven Anreicherung mit Fällungsmethoden die ersten kristallisierten Fermente gewonnen worden (Sumner, Northrop). In dem vorliegenden Werk sind zum erstenmal in einem Lehrbuch schöne Reproduktionen von Photographien folgender kristallisierter Enzyme zu finden: Urease, Trypsin, Trypsinogen, Chymotrypsin, Chymotrypsinogen, Pepsin, Pepsinogen. In knapper und übersichtlicher Weise sind die wichtigsten Tatsachen unter Heranziehung der Originalliteratur (über 800 Zitate) verarbeitet. Da die Enzymchemie in den letzten Jahren ihren nur beschreibenden Charakter verloren hat, konnten zahlreiche exakte physiko-chemische Angaben über die Eigenschaften dieser von den lebenden Zellen gebildeten organischen Katalysatoren gebracht werden. Wir wissen heute, daß die Enzyme meist Proteide bestimmter chemischer Zusammensetzung sind und daß die von ihnen katalysierten Reaktionen in keiner Weise aus dem Rahmen der bekannten chemischen Umsetzungen fallen. Es wäre vielleicht zu begrüßen gewesen, wenn der Verfasser die Redoxasen unter dem einheitlichen Gesichtspunkt reversibler Redoxsysteme von abgestuftem Potential und individueller Reaktionsgeschwindigkeit behandelt hätte. Der synthetischen Leistung der Hydrolasen ist leider nur in acht Zeilen gedacht worden, ohne darauf hinzuweisen, welche bedeutende Rolle gerade dieser so vernachlässigten Seite der Enzymchemie im intakten Organismus zukommt. Schließlich wird der Mechanismus der Enzymreaktionen etwas sehr stiefmütterlich behandelt, und der Leser muß den Eindruck erhalten, die Kenntnis der Stoffe wäre wichtiger als die der Reaktionen.

Trotz dieser Bemängelung muß aber betont werden, daß hier der im ganzen geglückte Versuch gemacht worden ist, auch dem Fernerstehenden den Eindruck zu vermitteln, daß Enzymchemie heute nur auf der Grundlage moderner quantitativer Methoden der organischen und physikalischen Chemie getrieben werden kann. Die Ausstattung des Buches ist wie üblich sehr solide. *Th. Bersin.*

Scheffer, F., Agrikulturchemie. Teil A: Boden. Stuttgart: F. Enke 1937. 113 S. 8 Abb. im Text, 28 Tabellen. 6.80 RM.

Verfasser macht mit dem vorliegenden Heft den Versuch, einen kurzen Überblick über das umfangreiche Gebiet der Bodenkunde zu geben. Das Heft ist der erste Teil einer Schriftenfolge, die das gesamte Gebiet der Agrikulturchemie (Pflanzenernährung, Düngemittel und Düngung, Pflanzenzucht) behandeln wird. Bei der großen Bedeutung, die die Agrikulturchemie für den Kampf um die Nahrungsfreiheit Deutschlands hat, ist ein solches Werk, das einen schnellen Überblick über die komplexen Fragen der Landwirtschaftschemie gibt, außerordentlich zu begrüßen. Das Heft besteht aus drei großen Kapiteln, die folgende Fragen, im allgemeinen kursorisch, behandeln:

A. Entstehung und Aufbau des Bodens.
B. Physikalische und chemische Faktoren der Bodenfruchtbarkeit.
C. Einfluß von Klima und Vegetation auf die Bodenbildung. *Trenel.*

Nyrop, J. E., The catalytic action of surfaces. Kopenhagen: Lewin & Munksgaard; London: Williams & Norgate Ltd. 1937. 101 S. Brosch. 10.— R.

Es handelt sich nicht, wie man vermuten könnte, um ein Lehrbuch der Oberflächenkatalyse, sondern um eine wissenschaftliche Monographie, in der der Verfasser seine eigene Theorie ausführlich darlegt und ausbaut. Eine Kritik des Buchs bedeutet daher gleichzeitig eine Kritik dieser Theorie, da es Pflicht des Referenten ist, darauf hinzuweisen, daß diese nicht in dem Maße feststeht, als hier leicht der Anschein entsteht.

In der theoretischen Erfassung der heterogenen Katalyse haben sich von jeher zwei Richtungen erkennen lassen: Die eine hat Schritt für Schritt chemisches Tatsachenmaterial zusammengetragen und aus diesem selbst und den Ergebnissen benachbarter Disziplinen übergeordnete Verknüpfungen herzustellen versucht; auf diesem Wege ist man, wie Verfasser auch bemerkt, zwar nicht zur exakten Vorhersage von Katalysatoren gelangt, aber doch zu ihrem qualitativen und grobquantitativen Verständnis auf Grund der Theorie der aktiven Zentren, der Zwischen- oder Oberflächenverbindungen und der Verknüpfung dieser chemischen Anschauungen mit den neuen physikalischen Ergebnissen über den Kristallbau und die Atombindung.

Die andere Richtung ist die, bestimmte außerkatalytische Erscheinungsgruppen, die in der Physik ihrer bequemen Meßbarkeit wegen eine große Rolle gespielt haben, nämlich die Erscheinungen an geladenen Teilchen, Ionen und Elektronen, als alleinige Ursache der Katalyse zu postulieren. Bisher haben derartige Prinzipien — Elektronenemission, Ionisierung gelöster Gase, Ionenemission — gegenüber der chemischen Mannigfaltigkeit der Katalyse versagt. Noch nie aber sind solche Deutungsversuche auf so breiter Basis angestellt worden, wie in vorliegendem Buch. Die vertretene Anschauung ist die, daß Oberflächen Molekeln grundsätzlich durch Ionisierung adsorbieren und daß die so gebildeten Ionen mit Molekeln Komplexe bilden, in denen wegen Wegnahme eines Valenzelektrons die Aktivierungswärme erniedrigt ist. Die angenommene Ionisierung wird mit Argumenten aus der SOMMERFELDschen Metalltheorie gestützt. Die Auffassung wird teils formelmäßig durchgeführt, teils qualitativ mit katalytischen Tatsachen ver-

glichen. Dieser Vergleich fällt allerdings in manchen Punkten (succession of catalysts) weniger günstig aus, als Verfasser annimmt.

Es kann natürlich nicht geleugnet werden, daß das, was wir heute als adsorptive Resonanzbindung von Substraten oder Substratbruchstücken an aktive Kontaktatome beschreiben, mit der elektronischen Struktur des Kontakts und der Bindungsart im Substrat in richtungsmäßig ähnlicher Weise, wie hier vorausgesetzt, zusammenhängt, aber es ist ebenso unzweifelhaft, daß eine Beschreibung dieser Dinge auf der älteren Grundlage von ganz freien Ladungen und deren Austausch heute einen Umweg darstellt.

Man sieht, daß der Katalytiker sich mit diesem Buch auseinanderzusetzen hat; als Quelle der Belehrung für den Fernerstehenden kommt es indessen nicht in Frage. *G.-M. Schwab.*

Dognon, A. und Biancani, E. und H., Ultra-sons et biologie. Paris: Gauthier-Villars, Editeur 1937. 80 S. 22 Abb. im Text. 8°. 25.— Fr.

Das vorliegende Büchlein füllt eine schon lang empfundene Lücke auf dem Gebiete des Ultraschalls und seiner Anwendungen aus, indem es die Verwendung der Ultraschallwellen in der Biologie und Medizin behandelt. Unter Ultraschall versteht man bekanntlich diejenigen Schallschwingungen, deren Frequenz oberhalb der Hörgrenze des menschlichen Ohres, d. h. oberhalb von rund 20000 Schwingungen pro Sekunde liegt. Die hochfrequenten Schallschwingungen haben in den letzten Jahren auf den verschiedenen Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik eine vielseitige Anwendung gefunden, da sich in diesem Frequenzbereich eine Reihe von physikalischen, chemischen und physiko-chemischen Erscheinungen ergeben, die man im Gebiet der Hörfrequenz bisher nicht beobachtet hat. Infolgedessen üben die Ultraschallwellen auch auf biologische Vorgänge charakteristische Wirkungen aus.

Der Inhalt des Buchs gliedert sich in folgende Teile: Kapitel 1: Physikalische Eigenschaften des Ultraschalls. Die verschiedenen Schwingungsarten; elastische Schwingungen. Erzeugung von Ultraschall. Ausbreitung und Absorption der Ultraschallschwingungen. Physikalische Erscheinungen in einem schwingenden Medium. Kapitel 2: Chemische und physiko-chemische Wirkung des Ultraschalls. Kapitel 3: Biologische Wirkung des Ultraschalls. Wirbelbewegungen und Umlagerung des Protoplasmas. Das Ansprechen von Organismen auf Ultraschallwellen. Irreversible Veränderung der Zellen, Abtötung durch Ultraschall. Wirkung verschiedener äußerer Faktoren. Mechanismus der biologischen Ultraschallwirkungen. Möglichkeit eines Gebrauchs der Ultraschallwellen in der Medizin und Biologie. Aussendung von Ultraschall durch lebende Wesen. Schrifttumnachweis.

Wie man aus dieser Inhaltsübersicht ersieht, behandeln die ersten beiden Kapitel die Erzeugung und Ausbreitung der Ultraschallwellen sowie die dabei auftretenden rein physikalischen sowie chemischen und physiko-chemischen Effekte. Als solche sind unter anderem zu nennen: der in Ultraschallfeldern auftretende hohe Schalldruck, die Erscheinung der Kavitation, die thermische Wirkung, der dispergierende und depolymerisierende Einfluß der Ultraschallwellen. Das 3. Kapitel behandelt dann ausführlich die von vielen Forschern immer wieder beobachteten Einwirkungen des Ultraschalls auf kleinere Pflanzen- und Tierorganismen,

die sich in einer von Ultraschallwellen durchsetzten Flüssigkeit befinden. Wenn auch die eigentliche Ursache der dabei auftretenden Erscheinungen eindeutig noch nicht vollkommen geklärt ist, so ist es den Verfassern, die selbst auf diesem Gebiet wertvolle Arbeit geliefert haben, doch gelungen, einen klaren Überblick über dieses erst im Anfang der Entwicklung stehende Gebiet der Anwendung des Ultraschalls in der Biologie zu geben. Das Buch kann jedem, der sich mit derartigen Untersuchungen befaßt, nur empfohlen werden. Er findet in experimenteller Beziehung praktische Hinweise und wird über alles das unterrichtet, was bereits auf diesem Gebiet geleistet wurde. *L. Bergmann.*

Wolf, K. L. und Trieschmann, H.-H., Praktische Einführung in die physikalische Chemie. Erster Teil: Moleküle und Kräfte. Braunschweig: Friedrich Vieweg & Sohn 1937. 114 S. 32 Abb im Text. Brosch. 4.80 RM.

Die Erfahrung im Unterricht des Chemikers zeigt, daß der Student bei dem heute üblichen physikalisch-chemischen Praktikum häufig nicht in die Lage versetzt wird, bei chemischen Problemen physikalisch-chemische Methoden richtig und mit Nutzen anzuwenden. Er hat wohl eine Reihe von Meßmethoden kennengelernt, meist jedoch ohne Zusammenhang mit einem größeren chemischen Problem. Ein Praktikum, das dieser Forderung genügt, würde schon den Charakter einer wissenschaftlichen Arbeit annehmen müssen und doch würde eine große Anzahl von Methoden hierbei nicht berücksichtigt werden. Es fehlt bis heute ein Lehrgang, der in einfachen und nicht zu zeitraubenden Versuchen den Studenten mit allen wichtigen Beobachtungen und Meßmethoden vertraut macht. Diese Lücke sucht das Büchlein von Wolf und Trieschmann auszufüllen und zwar, wie mir scheint, mit gutem Erfolg. Wohl sind eine Reihe der Versuche aus dem physikalischen Praktikum bekannt, ihre Bedeutung für die Chemie wird dem Studenten aber im Zusammenhang besser klar werden. Neben bekannten und bereits bewährten, sind eine Reihe von neuen und instruktiven Versuchen zu finden, die gerade dem praktisch arbeitenden Chemiker manches Interessante bringen. Erwähnt seien z. B. die Eigenschaften der Mischungen von Flüssigkeiten, Viscosität, ferner Versuche zur Gastheorie, zur Lichtabsorption und Raman-Effekt. Das Buch wird sowohl dem Studierenden als auch dem Lehrer im physikalisch-chemischen Praktikum viele Anregungen geben. *G. Scheibe.*

Einecke, E., Das Gallium. Eine kritische Würdigung der Erkenntnisse mit experimentellen Beiträgen. Leipzig: Leopold Voß 1937. 155 S. 17 Abb. im Text. Kart. 12.— RM.

Das bis vor kurzer Zeit als eines der seltensten Elemente geltende Gallium ist seit 1932 dank der von W. Feit angeregten Gewinnung aus dem Mansfelder Kupferschiefer durch die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall ein gut zugängliches und verhältnismäßig billiges Metall geworden (der Preis für 1 g beträgt zur Zeit etwa 10.— RM.). Damit ist auch die praktische Verwendung des Galliums und seiner Verbindungen in greifbare Nähe gerückt, und der Kreis der wissenschaftlichen und technisch an diesem Element interessierten Forscher wird sich bald erheblich vergrößern. So ist es zu begrüßen, daß E. Einecke, der selbst in den letzten Jahren eifrig über das Gallium gearbeitet hat, eine Monographie verfaßte, in der er die seit 7 Jahrzehnten betriebene Forschung kritisch

gesichtet und in anregender Form dargestellt hat. An Hand von 14 Kapiteln, in denen die Physik, die physikalische Chemie und die Chemie des Galliums und seiner Verbindungen abgehandelt wird, gelingt es mühelos, sich sowohl ein klares Bild von dem bisher Erreichten zu machen, als auch die noch ungelösten Probleme zu erkennen. Man gewinnt den Eindruck, daß das Gallium in Zukunft, sei es als Reinmetall, sei es als Legierungsbestandteil oder in Form von Verbindungen, praktische Bedeutung erlangen wird. Als Katalysator zeigt sich beispielsweise das Galliumchlorid dem Aluminiumchlorid bei der FRIEDEL CRAFTschen Synthese stark überlegen. Das Oxyd zeigt kräftige Dehydratations- und Dehydrierungseigenschaften. In pharmakologischer Hinsicht interessieren die spirilliciden und trypanociden Eigenschaften einiger Galliumsalze. In der Zahnheilkunde werden möglicherweise Legierungen aus Gallium, Zinn und Wismut einen vollwertigen Ersatz für die Quecksilber-Amalgamplomben abgeben. Eine vollständige Literaturübersicht einschließlich der Patente beschließt das interessante, sehr empfehlenswerte Büchlein. *R. Schwarz.*

Zur Entwicklung der Chemie der Hochpolymeren. Kunststoffe, Kautschuk, Anstrichmittel, Cellulosederivate. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1937. 214 S. 48 Abb. im Text. 56 Tabellen. 2 Tafeln (Acetylenbaum, Systematik der Kunststoffe). Geh. 2.80 RM.

Die vorliegende Neuerscheinung stellt eine Zusammenfassung von Arbeiten bzw. Vorträgen aus dem Jahre 1936 dar, die in den Zeitschriften des Vereins Deutscher Chemiker seitens folgender Autoren veröffentlicht worden sind: NICODEMUS, KRÄNZLEIN, JORDAN, KONRAD, VIEWEG, RÖHM, LUTZ, NOWAK-HOFMEIER, STAUDINGER, HESS, ULMANN, WERGIN, KUHN, PHILIPPOFF, SCHULZ. Es ist außerordentlich erfreulich und begrüßenswert, daß auf diese Weise die Chemie der Hochpolymeren einem größeren Kreis von Chemikern in ihrem gegenwärtigen Querschnitt in handlicher Form nähergebracht wird, und zwar zu einem Preis, der die Anschaffung der Vortragssammlung jedem Interessenten ermöglicht. Nachdem bereits auf anderem Gebiete, z. B. durch analoges Vorgehen des Fachausschusses für Anstrichtechnik beim V.D.I. und V.D.Ch., die Verbreitung anstrichtechnischer Kenntnisse eine wesentliche Förderung erfahren hat, steht zu hoffen, daß sich der vorliegenden Sammlung von Abhandlungen über die hochpolymeren Stoffe bald auch weitere entsprechende Zusammenstellungen über wissenschaftlich und technisch wichtige Stoffgruppen anschließen werden. *J. Scheiber.*

Ubbelohde, L., Zur Viskosimetrie. Mit einem Anhang: Internationale Tabellen für Viskosimeter. 2. Aufl. Leipzig: S. Hirzel 1936. DIN A 4. 42 S. 12 Abb. im Text.

Nach wenig mehr als 1 Jahre konnte bereits die zweite Auflage des vorliegenden Buchs erscheinen — ein Beweis, daß es in der Wissenschaft der Zähigkeitsmessungen schnell Eingang gefunden hat. Die neue Auflage wurde durch eine erst im September 1936 herausgegebene abgeänderte Umrechnungstafel von SAYBOLT-Sekunden in kinematische Viskosität verbessert. Das Viskosimeter mit hängendem Niveau erhielt an Stelle des ebenen Niveaus ein Kugelniveau, wodurch das Gerät von jeder Korrektur bezüglich des Einflusses der Oberflächenspannung befreit ist.

Auch der zweiten Auflage des so nützlichen Büchleins sei eine schnelle Verbreitung gewünscht. *H. Erbring.*

Gurney, R. W., Ions in solution. London: Cambridge University Press 1936. 206 S. 45 Fig. im Text. Geb. 10 sh 6 d.

Der Titel des Buches läßt eine Übersicht über die gesamten Eigenschaften von Ionen in Lösungen erwarten. Solche Erwartungen werden nur in sehr beschränktem Umfang erfüllt, der Inhalt des Buches ist aber in gewisser Weise viel wertvoller, weil er recht eigentlich eine Einführung in die Grundlagen der Elektrochemie vom Standpunkt der modernen Atomphysik darstellt.

Es ist nicht zu verkennen, daß heute eine große Kluft zwischen den Lehren der modernen Physik und der üblichen Darstellung der Elektrochemie liegt. Dieser Zustand ist ungesund und für die Elektrochemie insbesondere fortschritthemmend.

Gurney kommt aus der modernen theoretischen Physik und tritt an die wichtigen Fragen der Bildung von elektrochemischen Potentialsprüngen heran, ohne jede Vorbelastung durch die ältere Schule der Elektrochemie und ihre grundsätzlich fehlerhaften Vorstellungen, auf die vor kurzem O. Lange eindringlich hingewiesen hat. Beschränkt man sich auf die Behandlung reversibler Ketten, so sind die Fehler allerdings leicht abzustellen durch Ausmerzung von irreführenden Bezeichnungen wie: Einzelpotentialsprünge und anderes mehr. Aber für alle anderen Fragen, insbesondere auch die der Kinetik der Elektrodenprozesse, ist die thermodynamische Grundlage völlig unzureichend.

Aus dieser Erkenntnis heraus muß man ein Buch wie das vorliegende im Prinzip als äußerst erwünscht und zeitgemäß begrüßen. Der Verfasser befleißigt sich mit vielem Geschick einer sehr anschaulichen und manchmal bis zur Primitivität gehenden einfachen Darstellung. Das ist zweifellos ein Vorteil. Dagegen vermißt man an manchen Stellen die strenge Durchführung, was sich schon äußerlich an dem sehr spärlichen Auftreten mathematischer Formeln zu erkennen gibt. Und dann treten Stellen auf, die mißverständlich sind. Wenn beispielsweise die Existenz der metallischen Kontaktpotentiale durch eine Versuchsanordnung zur Messung der Voltapotentiale plausibel gemacht wird, so wäre eine Bemerkung über den Unterschied beider am Platz. (Der Autor kündigt einen zweiten Band an, dessen Erscheinen man mit Interesse entgegensieht.) *Volmer.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 37. 1200.

Die Kinetik der thermischen Oxalsäurezersetzung in Lösung[1]).

Von

Agnes Dinglinger und Erich Schröer.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 6. 37.)

In einer druckfesten Apparatur wurde die thermische Zersetzung der Oxalsäure in wäßriger und Dioxanlösung untersucht. Der Zerfall wird bequem meßbar von 140° C an (120° für Dioxan) und folgt einem Zeitgesetz erster Ordnung.

1. In Dioxan zersetzt sich die Oxalsäure in einem monomolekularen Reaktionsschritt in CO_2 und $HCOOH$. Für alle Temperaturen (120° bis 150°) wird k durch $7{\cdot}6 \cdot 10^{11} \cdot e^{-29450/RT}$ dargestellt.

2. In wäßriger Lösung zersetzt sich die Oxalsäure in CO_2, CO und $HCOOH$, und zwar ist das Verhältnis entstandene $HCOOH$/zersetzte Oxalsäure in dem untersuchten Temperaturgebiet (100° bis 170° C) innerhalb der Fehlergrenzen temperaturunabhängig. Das Kohlenoxyd entstammt nicht einem sekundären Zerfall der Ameisensäure. Wasserstoffionen haben nur eine geringe katalytische Wirkung auf den Oxalsäurezerfall. Ein primärer Salzeffekt ist nicht vorhanden, der sekundäre Salzeffekt ist jedoch bedeutend: Zusatz von K_2SO_4 bzw. $K_2C_2O_4$ im Verhältnis 1:1 setzt die Geschwindigkeit des Oxalsäurezerfalls infolge Bioxalatbildung auf den fünften Teil herab. Auch in wäßriger Lösung zersetzt sich nur die undissoziierte Oxalsäure, jedoch ist hier das Reaktionsgeschehen insofern komplizierter, als wenigstens 3 Moleküle auf je ein aktiviertes Oxalsäuremolekül zerfallen müssen, d. h. es läuft eine kurze Kette. Hierfür spricht die hohe und mit der Temperatur veränderliche Aktionskonstante. Die Veränderlichkeit der Aktivierungsenergie mit der Temperatur wird als eine Änderung des Solvatationszustandes gedeutet.

I. Einleitung.

Die systematische Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeiten in homologen Reihen oder Verbindungen ähnlicher Konstitution gilt mit Recht als eine der wesentlichsten Möglichkeiten, nähere und vertiefte Kenntnisse von dem eigentlichen Reaktionsgeschehen zu erhalten. Bekanntlich spalten Dicarbonsäuren aus einer Carboxylgruppe ziemlich leicht in thermischer Reaktion Kohlendioxyd heraus und gehen in Monocarbonsäuren über. Die Zerfallsgeschwindigkeit einer erheblichen Zahl von Dicarbonsäuren ist in dieser Hinsicht untersucht worden[2]). Doch fehlte bisher die kinetische Untersuchung

[1]) Von der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Berlin als Dissertation von A. Dinglinger genehmigt.

[2]) Die kritische Besprechung der untersuchten Fälle erfolgt im Teil VI.

der einfachsten Dicarbonsäure, der Oxalsäure. Natürlich stellt eine derartige Lücke einen erheblichen und prinzipiellen Mangel dar. Sie mag ihren Grund in der rein experimentell etwas schwierigen Messung der Zerfallsgeschwindigkeit haben. Mit der in der vorliegenden Untersuchung beschriebenen Versuchsanordnung, die auch allgemeiner anwendbar ist, ist es gelungen, die fehlenden Daten zu erhalten.

Jedoch noch aus einem anderen Grunde wurde die Untersuchung begonnen. Von E. SCHRÖER[1]) wurde beobachtet, daß die Reaktion zwischen Oxalsäure und Permanganat ein ähnliches kinetisches Verhalten zeigt wie die ausführlich untersuchte Reaktion zwischen Ferroion und salpetriger Säure. Von dieser konnte gezeigt werden, daß die Reaktion über das nur in minimalen Mengen vorhandene, aber im Gleichgewicht mit der freien Säure stehende Anhydrid der salpetrigen Säure geht. Wenn sich auch bei der Untersuchung des thermischen Zerfalls kein Beweis für die Existenz eines Oxalsäureanhydrids ergeben hat, so war jedoch von vornherein der Gedanke hieran nicht von der Hand zu weisen.

Über die allgemeine und im besonderen thermische Beständigkeit der wäßrigen Oxalsäurelösungen finden sich in der Literatur einige Angaben. Die älteren Angaben sind in einem Referat der „Jahresberichte" zusammengefaßt[2]): „*G. Bizio teilt mit, daß Oxalsäure in sehr verdünnter Lösung durch den Sauerstoff der Luft je nach der Temperatur in kürzerer oder längerer Zeit zu Kohlensäure oxydiert wird, daß jedoch diese Umwandlung in konzentrierteren Lösungen nicht eintritt. Eine im Anfang des Winters bereitete Lösung von 0·4 g Oxalsäure in 1 Liter Wasser verlor nach 8 Monaten jede Spur von saurer Reaktion, bei 25° bis 31° nach 1 Monat. Eine Lösung von 0·5 g in 1 Liter Wasser zeigte noch nach 4 Monaten sehr saure Reaktion, während bei einer gleichzeitig mit 0·4 g bereiteten Lösung dieselbe längst verschwunden war. Normallösung hatte noch nach mehreren Jahren ihren Titer.*

Leitet man, nach P. Carles, durch eine konzentrierte Lösung von Oxalsäure einen Strom von reinem Sauerstoff, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur keine Kohlensäure. Erhitzt man jedoch die Oxalsäurelösung auf 100° und leitet Sauerstoff, Wasserstoff oder Stickstoff durch, so wird durch das austretende Gas aus vorgelegtem Barytwasser Bariumcarbonat gefällt und Silberlösung reduziert. Carles betrachtet diese Erscheinung als eine Dissoziation, wobei die Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure zerfällt. Er ist der Ansicht, daß in diesem Sinne vorstehende Beobachtung von Bizio zu erklären sei." — Aus den von P. CARLES gemachten Beobachtungen ist eine bei 100° C schon bemerkbare, thermische Zersetzung der Oxalsäure anzunehmen. Wie unsere späteren Feststellungen über den Temperaturkoeffizienten zeigten, genügt diese Zersetzung nicht zur Erklärung der Versuche von BIZIO. Bei 31° C oder gar bei Zimmertemperatur ist die Zerfallsgeschwindigkeit

[1]) SCHRÖER, E., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 20. [2]) NAUMANN, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie **1870**, **643/44**.

der Oxalsäure so gering, daß man nicht einmal nach Jahren, geschweige denn nach Monaten einen Effekt bemerken würde. Auf welche Ursachen die Beobachtungen von BIZIO zurückzuführen sind, wird ohne genaue Kenntnis aller Einzelheiten (Art des Glases, Aufbewahrungsort usw.) kaum zu entscheiden sein. An Möglichkeiten kommen hierfür in Frage: Oxydation, Photooxydation, Photozersetzung, katalytische und (für verdünnte Lösungen) biologische Zersetzung[1].

Von größerem Interesse ist eine Untersuchung des Zerfalls der Oxalsäure in konzentrierter Schwefelsäure[2], die einen zunächst nicht vermuteten Zusammenhang mit den hier erhaltenen Ergebnissen gezeigt hat[3].

II. Vorversuche.

An Zerfallsprodukten, die beim Kochen von Oxalsäurelösungen entstehen, waren nur Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Ameisensäure analytisch nachweisbar.

Zur Klärung des Reaktionsmechanismus führten wir zunächst verschiedene Versuche bei 100° C und Atmosphärendruck aus. Es erübrigt sich jedoch, näher auf sie einzugehen, da die Meßgenauigkeit so gering war, daß wir die gesetzmäßige Änderung der Oxalsäurekonzentration nicht feststellen konnten. Wir fanden nur, daß das Verhältnis der entstehenden Gase $CO : CO_2 \sim 0{\cdot}6$ ist, und daß die Zersetzung bei 100° C noch sehr langsam verläuft. Sie hat bei dieser Temperatur, wie später festgestellt wurde, eine Halbwertszeit von etwa 60 Tagen.

Um nun die Temperatur schnellerer Zersetzung aufzufinden und gleichzeitig die Materialfrage für das Reaktionsgefäß zu lösen, wurden in einem Autoklaven mehrere ERLENMEYER-Kölbchen mit einer 1·5 norm. Oxalsäurelösung mit und ohne Zusatz von Proben verschiedener Metalle[4] $1^1/_2$ Stunden auf etwa 150° C erhitzt. Die Oxalsäure war danach in allen Kölbchen gleichmäßig beinahe zur Hälfte zersetzt. Eine katalytische Wirkung der zugesetzten, kompakten Metalle auf die Oxalsäure- bzw. Ameisensäurezersetzung konnte nicht festgestellt werden. Jedoch wurde Kupfer und in geringerem Maße auch Silber von der Oxalsäure angegriffen. Ein ähnlicher Versuch bei etwa 160° C zeigte wieder in allen Proben gleiche, jedoch eine der höheren Reaktionstemperatur entsprechende stärkere Zersetzung. — Die geeigneten Versuchstemperaturen lagen also um 150° C.

Mit der nachstehend beschriebenen Schüttelapparatur wurden nun in einer Reihe von Versuchen, die zur vorläufigen Orientierung über Ordnung und Temperaturabhängigkeit des Oxalsäurezerfalls dienten, folgende Feststellungen gemacht:

1. Die Versuche sind gut reproduzierbar.

2. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist von der Konzentration der Oxalsäure unabhängig.

---

[1]) Vgl. auch JORISSEN, P., Z. angew. Ch. **1899**, 521. [2]) BREDIG und LICHTY, Z. Elektrochem. **12** (1906) 459. [3]) Siehe Diskussion, Teil V. [4]) Platin, Gold, Silber, Kupfer.

3. Der Oxalsäurezerfall ist homogen, nicht reversibel[1]) und ergibt Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung.

4. Das Verhältnis von entstandener Ameisensäure zu zersetzter Oxalsäure ist innerhalb der Fehlergrenzen temperaturunabhängig. Hiernach scheint das Oxalsäuremolekül zwei Wege der Zersetzung einzuschlagen:

$$1.\ (COOH)_2 = CO_2 + HCOOH.$$

$$2.\ (COOH)_2 = CO_2 + CO + H_2O.$$

(Die Aktivierungsenergie dieser beiden Reaktionen dürfte dann nicht sehr verschieden sein.)

5. Die Möglichkeit, daß CO teilweise auch einem sekundären thermischen Zerfall entstammt, ließen die Vorversuche noch nicht ausschließen.

6. Der Zerfall der Oxalsäure bei 160° ist ungefähr dreimal so schnell wie bei 150°.

III. Versuchsanordnung.

a) Apparaturbeschreibung.

Zur Durchführung der Zersetzungsversuche in der Umgebung von 150° C mußte ein druckfestes Reaktionsgefäß verwendet werden, aus dem bequem in gewissen Zeitabständen Analysenproben abgezapft werden konnten. Die Ausführung zeigt Fig. 1. Das Reaktionsgefäß wurde in seinen Dimensionen für die Zersetzung von durchschnittlich 1 norm. Oxalsäurelösungen und einem Druck von 15 Atm. mit dreifacher Sicherung berechnet. Als einwandfreies Material für das Reaktionsgefäß erschien Platin auf Grund der Vorversuche.

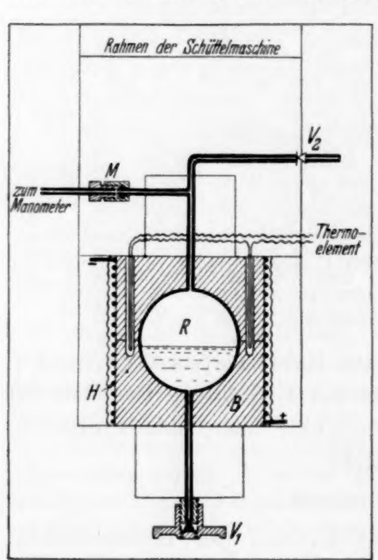


Fig. 1.

Das Reaktionsgefäß R besteht aus einer Platinhohlkugel (Inhalt: 111·25 ± 0·10 cm³; Wandstärke 0·2 mm) mit zwei axial gegenüberstehenden kapillaren Zuführungen aus Platin—Iridium (lichter Durchmesser der oberen 0·5 mm, der unteren 0·3 mm). Es ist genau in den zweiteiligen, zylindrischen

[1]) Nach thermodynamischen Abschätzungen ganz einseitige Gleichgewichtslage, also anders als bei Ameisensäure, vgl. Parks und Huffman, The free energies of some organic compounds, S. 142.

Aluminiumblock B ($h = 12$ cm; $d = 10$ cm) eingepaßt. Durch sechs Schraubenbolzen werden die beiden Hälften des Aluminiumblockes zusammengehalten. Auf dem Zylindermantel des Blockes liegt isoliert die Heizung H, die zur Wärmeisolierung mehrfach mit starker Asbestschnur umwickelt ist. Der Block ist schließlich so in dem Rahmen einer Schüttelmaschine befestigt, daß er senkrecht geschüttelt werden kann[1]). Der untere, kapillare Ansatz des Reaktionsgefäßes dient zum Abzapfen der Flüssigkeitsproben. Er ist durch das Ventil V_1 verschlossen. Ein Platin—Iridiumkonus dichtet die Öffnung. An der oberen Kapillare ,die durch das Ventil V_2 abgeschlossen ist, werden die Gasproben entnommen. Eine seitliche Verzweigung der oberen Kapillare führt zu einem Federmanometer (Feder ölgefüllt, Meßbereich: 25 Atm.), an dem der Druck auf 0·01 Atm. genau abgelesen werden kann. Die Verbindung zwischen Manometer und Reaktionsgefäß besteht aus einer beweglichen, ölgefüllten Kupferspirale (Durchmesser 0·5 mm), die bei M durch eine Verschraubung mit der Kapillare des Reaktionsgefäßes verbunden ist. Die Temperatur wird mit zwei hintereinandergeschalteten Silberkonstantan-Thermoelementen gemessen und von Hand reguliert. (Eichung der Thermoelemente mit Fixpunkten. Genauigkeit: $\pm 0{\cdot}2°$.)

Apparatur bei 100° C: Bei 100° C beträgt die Halbwertszeit, wie schon erwähnt, etwa 60 Tage. Der Versuch mußte also auf lange Dauer angesetzt werden. Nach verschiedenen fehlgeschlagenen Versuchen, bei denen die Oxalsäure am Rückflußkühler im Wasserbade erhitzt wurde, faßten wir den Entschluß, auch diesen Versuch in einem geschlossenen Gefäß durchzuführen, um den Verdampfungsverlust zu vermeiden. Als Reaktionsgefäß wurde eine mit Wasser vorbehandelte Seltersflasche genommen, in der 150 cm³ einer 1 norm. Oxalsäurelösung 24 Tage lang in einem Wasserbade erhitzt wurden. In Abständen von 2 bis 3 Tagen wurden Analysenproben entnommen. Um Verdampfungsverluste zu vermeiden, wurde die Flasche vor der Probeentnahme stets langsam abgekühlt. — Von drei Seltersflaschen überstand eine die ungewohnte Behandlung.

b) Beschreibung eines Einzelversuchs.

Die Versuche werden folgendermaßen ausgeführt:

Die Verschraubung bei M wird gelöst und das Reaktionsgefäß an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Nun werden bei V_1 etwa 30 cm³ der zu untersuchenden Oxalsäurelösung in die Kugel gesaugt. Danach wird das Manometer wieder angeschlossen und die Schüttelmaschine in Gang gebracht. Der Aluminiumblock wird nun möglichst schnell auf die gewünschte Reaktionstemperatur erwärmt, und, wenn diese genau eingestellt worden ist, wird die erste Probe gezogen. Hierzu kühlt man das Ventil V_1 stark ab und läßt, nachdem man die Zeit abgelesen hat[2]),

---

[1]) Obwohl sich später herausgestellt hat, daß die Zersetzung nicht reversibel verläuft und überhaupt keine Gleichgewichte unter diesen Bedingungen eingestellt werden und somit für eine energische Durchmischung aus diesem Grunde nicht mehr Sorge getragen zu werden brauchte, so wurde dennoch die Einrichtung beibehalten, da sie eine schnellere und gleichmäßige Erwärmung der Lösung ermöglichte. Außerdem wurde dadurch die Übersättigung der Lösung mit CO_2 vermieden, was für die Bestimmung der bei der Reaktion entstehenden Gase (Teil IV c) wichtig war. [2]) Da der Zerfall Konstanten erster Ordnung liefert, ist es nicht nötig, auf den eigentlichen Beginn der Reaktion zu extrapolieren. Als $t = 0$ wird

innerhalb von etwa 25 Sekunden 20 bis 30 Tropfen (das sind 2 bis 3 g) der Lösung in ein mit fester Kohlensäure gekühltes Wägeglas tropfen. So wird erstens jeglicher Dampfverlust vermieden und zweitens die Reaktion augenblicklich gestoppt. — Aus den Proben werden, nachdem sie genau gewogen sind, die Konzentrationen der Oxalsäure und der Ameisensäure ermittelt. Zur Feststellung der entstehenden Gasmengen werden besondere Versuche angestellt, bei denen keine Flüssigkeitsproben gezogen werden und somit das Volumen nahezu konstant gehalten wird.

Analysenverfahren zur Bestimmung von Oxalsäure und von Ameisensäure neben Oxalsäure.

Will man nur die Oxalsäure bestimmen, so kann man sie mit $^1/_{10}$ norm. Kaliumpermanganat titrieren, da in heißer, stark schwefelsaurer (mindestens 2 norm.) Lösung die Ameisensäure nur sehr langsam von Kaliumpermanganat angegriffen wird.

Fehler: etwa 1% für $[C_2H_2O_4]:[HCOOH] = 4:1$.
etwa 2·5% für $[C_2H_2O_4]:[HCOOH] = 2:1$.

Man sieht daraus, daß die Fehler erst gegen Ende der Reaktion störend auftreten, denn selbst für die Oxalsäurezersetzung bei 160° ist bis zur Halbwertszeit das Verhältnis $[C_2H_2O_4]:[HCOOH] > 4:1$. In den meisten Fällen jedoch ist gerade das Verhältnis entstandene Ameisensäure/zersetzte Oxalsäure von besonderem Interesse. Die Analyse wird dann folgendermaßen ausgeführt: Die Summe der Säuren wird acidimetrisch bestimmt. Danach wird die Ameisensäure allein nach einem (etwas abgeänderten) Verfahren von FRANZEN und EGGER[1]) ermittelt, das auf der Reaktion $HCOOH + 2\,HgCl_2 \rightarrow 2\,HgCl + CO_2 + 2\,HCl$ beruht. Zu je 0·1 g $HCOOH$ werden 10 cm³ einer Lösung von 200 g $HgCl_2$, 300 g Na-Acetat und 80 g $NaCl$ in 1 Liter Wasser gesetzt. Diese Mischung wird in einer Porzellanschale 1 bis 2 Stunden auf einem Wasserbade erhitzt. Das ausgeschiedene Kalomel wird durch einen Gooch-Neubauer Tiegel filtriert, mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und dann bis zur Konstanz (etwa $^1/_2$ Stunde) im Dampftrockenschrank getrocknet. Fehler der $HCOOH$-Bestimmung: etwa 2% für

$$[C_2H_2O_4]:[HCOOH] = 4:1,$$

das bedeutet für die Oxalsäurebestimmung einen Fehler von etwa 0·7%.

c) Ermittlung der Hilfsgrößen zur Auswertung der Versuchsergebnisse.

1. Bestimmung des spezifischen Volumens der Oxalsäurelösungen.

Da sämtliche Konzentrationen auf das Litervolumen der Oxalsäure bei der jeweiligen Versuchstemperatur berechnet wurden, mußte die Abhängigkeit der spezifischen Volumen von Oxalsäurelösungen sowohl von Temperatur wie auch von Konzentration berücksichtigt werden. Diese Abhängigkeit ist in Tabelle 1 dargestellt. Spalte 2 enthält das spezifische Volumen von Wasser nach LANDOLT-BÖRNSTEIN für die angegebenen Temperaturen, Spalte 7, das von 1 norm. Oxal-

---

der Zeitpunkt der ersten Probe genommen. Die am Kopf der Tabellen stehenden eigentlichen Ausgangskonzentrationen der Oxalsäure sind daher größer als die bei $t = 0$.

[1]) FRANZEN und EGGER, J. prakt. Chem. **83** (1911) 323.

säure, wie es von uns bestimmt wurde[1]). Die spezifischen Volumina der Zwischenkonzentrationen (Spalte 3 bis 6) wurden aus diesen beiden Meßreihen interpoliert.

Tabelle 1. Abhängigkeit des spezifischen Volumens von Oxalsäurelösungen von Konzentration und Temperatur.

°C	Millimole/Liter bei 20° C					
	0	100	200	300	400	500
20	1·002	0·998	0·994	0·989	0·984	0·980
100	1·043	1·040	1·036	1·032	1·028	1·024
110	1·052	1·048	1·044	1·040	1·036	1·032
120	1·060	1·057	1·053	1·049	1·045	1·041
130	1·069	1·066	1·062	1·058	1·054	1·050
140	1·079	1·076	1·072	1·068	1·064	1·060
150	1·090	1·086	1·082	1·078	1·074	1·070
160	1·102	1·098	1·094	1·090	1·086	1·082
170	1·115	1·111	1·107	1·103	1·099	1·095

2. Bestimmung des Dissoziationsgrades der Oxalsäure bei den Reaktionstemperaturen.

Aus den Versuchen ergab sich, daß sich nur oder vorwiegend die undissoziierte Oxalsäure zersetzt. Da der Dissoziationsgrad aller Säuren mit steigender Temperatur stark abnimmt, war es von vornherein zu vermuten, daß man bei den Reaktionstemperaturen nicht mehr mit erheblichen Dissoziationsgraden zu rechnen hatte. Wir haben uns deshalb mit einer schätzungsweisen Ermittlung begnügt und sind dabei folgendermaßen verfahren:

Bekannt ist die Änderung des Dissoziationsgrades der Oxalsäure mit der Konzentration bei 18° C (Spalte 2 der Tabelle 2)[2]). Aus der Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgrades von Verbindungen, die bei 18° C eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit des Dissoziationsgrades wie Oxalsäure zeigten[3]), wurde auf die Temperaturabhängigkeit der Oxalsäuredissoziation geschlossen. Die Messungen von Noyes wurden graphisch ausgewertet, ebenso wurde die Abschätzung für die Oxalsäure auf graphischem Wege durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Spalten 3 bis 8 der Tabelle 2 zusammengestellt.

---

[1]) Ein geeichtes Kölbchen (mit Wasser ausgewogen: Marke $v = 0{\cdot}8218$ cm³) mit einem angesetzten Kapillarrohr aus Hartglas, dessen Durchmesser genau bekannt war, wurde bis zur Marke bei definierter Temperatur mit 1 norm. Oxalsäure gefüllt und genau ausgewogen. Nachdem die Kapillare zugeschmolzen worden war, wurde das Kölbchen in einem Paraffinölbad langsam erwärmt. Die Höhe der Flüssigkeitssäule in der Kapillare wurde mit einem Kathetometer gemessen. So ließen sich unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Kölbchenvolumens die spezifischen Volumina der 1 norm. Oxalsäure (Spalte 6) bis 130° bestimmen. Über 130° begann die Oxalsäure sich sichtbar zu zersetzen (Gasentwicklung). Die spezifischen Volumina von 140° bis 170° C konnten deshalb nicht mehr gemessen, sondern mußten extrapoliert werden. [2]) Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen. [3]) $MgSO_4$ und H_3PO_4. Noyes, Z. physik. Chem. **70** (1910) 335.

Tabelle 2. Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von Oxalsäurelösungen von Temperatur und Konzentration.

Millimole $C_2H_2O_4$/Liter	100 α bei t °C						
	18	100	130	140	150	160	170
0·1	62·5						
0·6	51·8	38·5	29·4	26·5	23·6		
1	48·1	36·6	27·8	25·0	22·2		
6	43·2	32·1	24·6	22·1	19·6		
10	42·2	31·0	23·5	21·1	18·7		
50	35·4	24·3	17·1	14·8	12·5	10·2	8·3
100	31·2	20·5	13·9	11·7	9·5	7·3	5·7
200	26·4	16·6	10·6	8·7	6·8	4·9	3·6
300	23·8	14·4	9·0	7·3	5·6	3·9	2·6
400	22·0	12·8	8·0	6·4	4·8	3·5	2·1
500	20·2	11·4	7·2	5·8	4·4	3·0	1·9
1000	15·8						

d) Verfahren bei der Ermittlung der Zusammensetzung der Gasphase.

Zur Messung der bei der Zersetzung entstehenden Gasmengen wurden Versuche ausgeführt, bei denen zur einfacheren Berechnung das Flüssigkeitsvolumen dadurch nahezu konstant gehalten wurde, daß keine Flüssigkeitsproben gezogen wurden. In Abständen von je 45 Minuten wurden am Ventil V_2 (Fig. 1) Gasproben von etwa 20 cm³ entnommen, in denen auf gasanalytischem Wege das Verhältnis $CO_2:CO$ festgestellt wurde[1]).

Bei der Berechnung der Gesamtmenge der gasförmigen Reaktionsprodukte wurde berücksichtigt:

1. Löslichkeit der Gase in Oxalsäure; diese wurde aus den bekannten Löslichkeiten in Wasser bis 60° bzw. 100° C für die höheren Temperaturen schätzungsweise ermittelt.

2. Wasserdampftension der Oxalsäurelösung und ihre Änderung mit der Konzentration im Verlauf der Reaktion; sie wurde nach ähnlichen Fällen abgeschätzt.

3. Änderung des Flüssigkeitsvolumens.

a) durch Gewichtsabnahme (CO_2, CO),

b) durch Änderung des spezifischen Volumens mit der Konzentration (siehe Tabelle 1),

c) durch Verdampfungsverlust bei der Abnahme der Gasproben.

4. Thermische Ausdehnung des Reaktionsgefäßes; sie wurde berechnet mit dem Ausdehnungskoeffizienten des Aluminiums: $3\,\alpha = 7{\cdot}33 \cdot 10^{-5}$.

5. Unidealität der Gase, nach van der Waals; merkliche Korrektur nur für CO_2, wenn $p > 5$ Atm.

[1]) Die kleinen Mengen O_2 und N_2, die sich von der Füllung her im Reaktionsgefäß befinden, wurden hierbei ebenfalls bestimmt; es wurde dabei festgestellt, daß O_2 nicht durch Oxydation verschwindet.

Beispiel (Tabelle 13, Zeile 6; S. 414)

$T = 423{\cdot}2°$ abs. (150° C); Zeit = 13500 sec.

Gewicht der Oxalsäurelösung bei Beginn des Versuches: 35·94 g.

Gewichtsverlust im Verlauf des Versuches: 0·53 g CO_2 + 0·23 g CO + 0·20 g H_2O = 0·96 g (Korr. 3a und c).

Spezifisches Volumen bei 150° C und der Oxalsäurekonzentration = 0·141 mMol/Liter: 1·084 (Korr. 3b)

daher: Volumen der Oxalsäurelösung: 37·91 cm³,
Volumen des Reaktionsgefäßes bei 20°: 111·25 cm³,
Volumen des Reaktionsgefäßes bei 150°: 112·31 cm³ (Korr. 4),

daher: Gasvolumen bei 150° C: 74·40 cm³,
Gasdruck = Gesamtdruck – Wasserdampfdruck (Korr. 2):

13·09 – 4·68 = 8·41 Atm.,

daher: Gasvolumen bei 20° C, 1 Atm.: 433·3 cm³ (Ideales Gasgesetz),

davon sind auf Grund der Gasanalyse:

8·72% N_2 → 37·79 + 23·10[1]) = 60·89 cm³,
1·82% O_2 → 8·10 + 5·87 = 13·97 cm³,
54·51% CO_2 → 236·20 + 39·59 = 275·79 cm³,
34·90% CO → 151·22 + 31·18 = 182·40 cm³.

Korr. 1. Es lösen sich bei 150° C und 1 Atm. Partialdruck:

0·028 cm³ CO_2/cm³ Lösung, 0·0138 cm³ CO/cm³ Lösung,

folglich sind 4·87 cm³ CO_2 und 1·54 cm³ CO gelöst, sofern das HENRYsche Gesetz gilt.

Korr. 5. Beträgt für CO_2 etwa 1%: das sind + 2·81 cm³ CO_2.

Ergebnis: In 13500 Sekunden entstehen bei 150° C aus 35·94 g 1 norm. Oxalsäurelösung: 283·5 cm³ CO_2; das sind 311·2 mMol/Liter_T Lösung,
183·9 cm³ CO ; das sind 201·9 mMol/Liter_T Lösung.

IV. Versuche.

a) Temperaturabhängigkeit.

Die Tabellen 3 bis 10 enthalten die Daten über die Temperaturabhängigkeit der Zersetzung von 1 norm. Oxalsäurelösung zwischen 100° und 170° C. Alle Konzentrationen sind in Millimolen/Liter_T (bei den Säuren undissoziiert eingesetzt; Begründung siehe S. 422) angegeben; dabei wird unter Liter_T das Liter-Volumen der 1 norm. Oxalsäurelösung bei der Versuchstemperatur T verstanden. Die Zeiten sind in Sekunden ausgedrückt; die Geschwindigkeitskonstante k, die nach dem Ansatz für einen monomolekularen Zerfall berechnet worden ist, hat daher die Dimension [sec^{-1}].

---

[1]) Aus den abgezapften Gasproben 1 bis 5.

Tabelle 3. $[C_2H_2O_4] = 478{\cdot}5$. $T = 373{\cdot}2°$ abs. (100° C).

Zeit · 10^{-3}	$[C_2H_2O_4]$	$[C_2H_2O_4]_{\text{undiss.}}$	$[HCOOH]$	$k \cdot 10^7$
0	478·5	422·3	—	
88·2	471·9	415·5	2·9	(1·83)
243·0	463·0	407·2	4·1	(1·50)
498·6	451·0	395·9	7·6	1·29
766·8	437·5	383·2	12·3	1·27
936·0	427·0	373·6	18·9	1·31
1202·4	412·5	359·9	24·4	1·33
1528·2	404·6	352·7	25·9	1·18
1783·8	391·6	340·5	30·0	1·20
2046·6	383·1	332·7	33·8	1·17
				Mittel: 1·25

Tabelle 4. $[C_2H_2O_4] = 462{\cdot}3$. $T = 413{\cdot}2°$ abs. (140° C).

Zeit	$[C_2H_2O_4]$	$[C_2H_2O_4]_{\text{undiss.}}$	$[HCOOH]$	$k \cdot 10^5$
0	455·0	427·4	1·5	
900	442·9	415·7	6·4	3·07
2700	420·6	394·3	12·4	3·00
4500	397·8	372·2	23·0	3·08
6300	379·8	355·1	23·7	2·94
8100	359·4	335·2	32·9	3·00
11820	325·5	302·7	43·7	2·92
13500	308·6	286·7	48·0	2·96
15300	290·8	269·3	54·9	3·02
				Mittel: 3·00

Tabelle 5. $[C_2H_2O_4] = 457{\cdot}9$. $T = 423{\cdot}2°$ abs. (150° C).

Zeit	$[C_2H_2O_4]$	$[C_2H_2O_4]_{\text{undiss.}}$	$[HCOOH]$	$k \cdot 10^5$
0	450·3	429·4	2·2	
1800	408·6	388·6	19·4	(5·55)
3600	329·6	312·0	44·8	8·88
5400	282·5	266·4	64·4	8·85
9000	208·7	194·9	94·4	8·78
10800	179·8	167·0	105·3	8·75
12600	153·2	141·3	119·2	8·82
14400	135·8	124·6	118·7	8·60
18000	97·5	88·3	134·3	8·80
				Mittel: 8·79

Tabelle 6. $[C_2H_2O_4] = 457{\cdot}9$. $T = 423{\cdot}2°$ abs. (150° C).

Zeit	$[C_2H_2O_4]$	$[C_2H_2O_4]_{\text{undiss.}}$	$[HCOOH]$	$k \cdot 10^5$
0	428·3	408·0	10·2	
900	394·1	374·8	20·8	9·44
1800	360·6	342·2	30·6	9·76
2820	332·1	314·3	47·5	9·33
3720	304·1	287·4	53·4	9·42
5520	260·5	244·9	77·1	9·25
				Mittel: 9·44

Tabelle 7. $[C_2H_2O_4] = 457{\cdot}9$. $T = 423{\cdot}2°$ abs. (150° C).

Zeit	$[C_2H_2O_4]$	$[C_2H_2O_4]_{\text{undiss.}}$	$[HCOOH]$	$k \cdot 10^5$
0	402·6	382·9	16·8	
3600	289·9	273·7	60·6	9·34
7200	214·4	200·3	88·8	9·00
			Mittel:	9·17

Tabelle 8. $[C_2H_2O_4] = 452{\cdot}9$. $T = 433{\cdot}2°$ abs. (160° C).

Zeit	$[C_2H_2O_4]$	$[C_2H_2O_4]_{\text{undiss.}}$	$[HCOOH]$	$k \cdot 10^4$
0	386·1	372·6	20·3	
900	311·7	299·6	50·1	2·42
2700	197·3	187·4	94·5	2·54
4620	123·3	115·3	122·9	2·54
6300	83·1	76·3	137·5	2·52
8100	57·8	52·2	142·9	2·43
9900	40·8	36·2	147·0	(2·35)
11700	29·8	26·0	152·0	(2·28)
13500	22·3	19·2	157·8	(2·18)
			Mittel:	2·49

Tabelle 9. $[C_2H_2O_4] = 452{\cdot}9$. $T = 433{\cdot}2°$ abs. (160° C).

Zeit	$[C_2H_2O_4]$	$[C_2H_2O_4]_{\text{undiss.}}$	$[HCOOH]$	$k \cdot 10^4$
0	420·4	406·1	12·6	
900	337·5	324·7	39·2	2·49
1800	268·3	256·1	67·5	2·54
3600	173·9	164·7	104·7	2·51
5400	115·7	107·9	122·7	2·46
7200	76·2	69·6	142·2	2·45
			Mittel:	2·49

Tabelle 10. $[C_2H_2O_4] = 447{\cdot}5$. $T = 443{\cdot}2°$ abs. (170° C).

Zeit	$[C_2H_2O_4]$	$[C_2H_2O_4]_{\text{undiss.}}$	$[HCOOH]$	$k \cdot 10^4$
0	359·2	351·1	29·1	
900	214·5	207·3	81·5	5·86
1800	123·4	117·2	116·2	6·10
2700	76·5	71·4	138·0	5·90
3600	52·0	47·8	144·1	(5·55)
			Mittel:	5·92

In Fig. 2 sind die Tabellen 3 bis 10 graphisch ausgewertet. Besonders bemerkenswert ist die Konstanz des Verhältnisses entstandene Ameisensäure/zersetzte Oxalsäure.

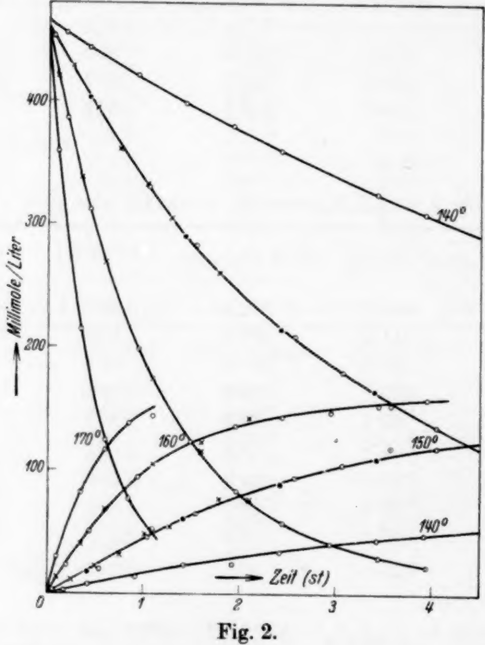


Fig. 2.

Fig. 3 zeigt, wie weit der Oxalsäurezerfall einem Zerfallsgesetz erster Ordnung folgt. Abweichungen sind bei höheren Konzentrationen nicht, wohl aber bei geringen Konzentrationen vorhanden und sind dort vielleicht systematisch.

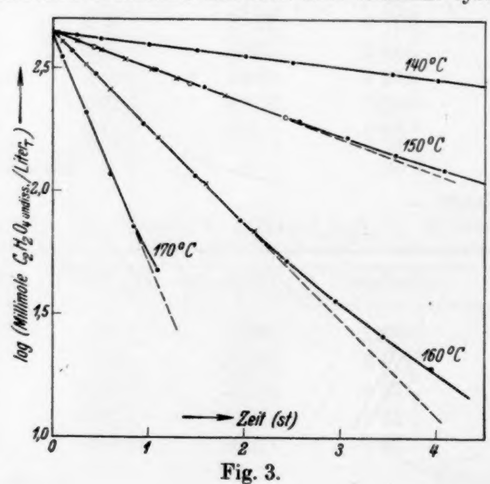


Fig. 3.

b) Konzentrationsabhängigkeit.

Zur Prüfung der Konzentrationsabhängigkeit der Oxalsäurezersetzung wurden $^1/_2$ norm. und etwa 2 norm. Oxalsäure bei 160° C zersetzt (Tabelle 11 und 12). Die drei Konstanten

$$k = 2{\cdot}55 \cdot 10^4 \text{ für } [C_2H_2O_4] = 840{\cdot}5$$
$$k = 2{\cdot}49 \cdot 10^4 \text{ für } [C_2H_2O_4] = 452{\cdot}9$$
$$k = 2{\cdot}31 \cdot 10^4 \text{ für } [C_2H_2O_4] = 225{\cdot}6$$

unterscheiden sich nicht wesentlich, da bei allen Konstanten mit einem maximalen Fehler von 5% zu rechnen ist. Die Zersetzung der Oxalsäure ist also von der Anfangskonzentration unabhängig.

Tabelle 11. $[C_2H_2O_4] = 225{\cdot}6$. $T = 433{\cdot}2°$ abs. (160° C).

Zeit	$[C_2H_2O_4]$	$[C_2H_2O_4]_{\text{undiss.}}$	$k \cdot 10^4$
0	222·1	211·6	
900	178·5	169·2	2·48
1800	145·8	137·2	2·41
3600	98·4	91·1	2·34
5400	67·9	61·7	2·28
7200	48·7	43·6	2·20
9000	35·6	30·6	2·15
			Mittel: 2·31

Tabelle 12. $[C_2H_2O_4] = 840{\cdot}5$. $T = 433{\cdot}2°$ abs. (160° C).

Zeit	$[C_2H_2O_4]$	$[C_2H_2O_4]_{\text{undiss.}}$	$[HCOOH]$	$k \cdot 10^4$
0	695·5	680·5	—	
900	556·6	541·6	99·4	2·54
1800	445·0	430·8	—	2·54
3600	272·6	261·2	227·8	2·66
5400	177·2	167·9	—	2·59
7200	111·3	103·6	298·1	2·61
9000	78·4	71·8	—	2·50
10800	53·3	47·9	318·3	2·46
				Mittel: 2·55

c) Zusammensetzung der Gasphase.

Die Ergebnisse der Messungen der bei 150° und 160° C entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte (CO_2 und CO in Millimolen/Liter Lösung) sind in Tabelle 13 und 14 zusammengestellt.

Tabelle 13. $[C_2H_2O_4] = 457{\cdot}9$.
$T = 423{\cdot}2°$ abs. (150° C).

Zeit	$[CO_2]$	$[CO]$
0	10·5	6·8
2700	109·5	70·9
5400	183·4	117·9
8100	242·0	152·4
10800	280·3	182·2
13500	311·2	201·9

Tabelle 14. $[C_2H_2O_4] = 451{\cdot}3$.
$T = 433{\cdot}2°$ abs. (160° C).

Zeit	$[CO_2]$	$[CO]$
0	25·0	14·6
2700	232·6	145·0
5400	324·4	208·5
8100	368·1	239·5
10800	389·2	257·6

Die Ergebnisse der in den Tabellen 5 bis 9, 13 und 14 dargestellten Versuche ermöglichen jetzt eine Gesamtübersicht (Tabelle 15) über die Oxalsäurezersetzung bei 150° und 160° C. In Tabelle 15 sind die in Prozenten angegebenen Zersetzungsprodukte CO_2, CO und $HCOOH$ auf die zersetzte Oxalsäure bezogen. Da aus 1 Mol Oxalsäure 1 Mol CO_2, etwa $^1/_3$ Mol $HCOOH$ und etwa $^2/_3$ Mol CO entstehen, ergibt die Summe der Prozentzahlen 200 %. Man sieht, daß sich unabhängig von der Temperatur nach $(COOH)_2 \rightarrow HCOOH + CO_2$ etwa 37 % und nach: $(COOH)_2 \rightarrow CO_2 + CO + H_2O$ etwa 63 % zersetzen.

Tabelle 15.

Temp.	Zersetzt $[C_2H_2O_4]$	Gebildet $[CO_2]$	% CO_2	Gebildet $[CO]$	% CO	Gebildet $[HCOOH]$	% $HCOOH$	Summe der Proz.
150° C	11·4	10·0	87·9	6·9	60·0	4·0	35·1	183·6
	107·9	109·0	106·1	70·0	64·9	38·5	35·7	206·7
	182·9	183·0	100·0	117·0	64·0	67·0	36·6	200·6
	238·4	238·5	100·0	152·5	64·0	90·0	37·8	201·8
	281·9	280·5	99·6	180·0	63·9	107·0	38·0	201·5
	316·9	311·2	98·2	202·0	63·8	119·5	37·7	199·7
			~ 100 %		~ 64 %		~ 37 %	~ 201 %
160° C	32·3	35·0	108·2	20·0	62·0	12·0	37·2	207·4
	183·3	183·0	99·0	115·5	63·1	67·0	36·5	198·6
	276·3	278·0	100·4	173·5	62·8	104·5	37·9	201·1
	334·3	331·0	99·0	210·0	62·8	127·5	38·1	199·7
	375·3	359·5	(95·9)[1]	232·5	62·0	139·5	37·2	(195·1)
	400·3	377·5	(94·3)	247·0	61·7	146·8	36·7	(192·7)
			~ 100 %		~ 63 %		~ 37 %	~ 200 %

d) Einfluß von Zusätzen.

1. Ameisensäurezusatz.

Versuche zur Klärung der Frage, ob Ameisensäure unter den Versuchsbedingungen zersetzt wird, zeigten, daß 1 norm. Ameisensäure bei 160° C in 2 Stunden zu etwa 2 % und bei 200° C in derselben

[1]) Korrekturen (besonders 1) wahrscheinlich unzureichend.

Zeit zu etwa 5% zerfällt; diese Zersetzung ist vermutlich auch noch katalytischer Art. — Der Zerfall liegt also weit unter der Größenordnung, die zur Annahme eines sekundären thermischen Zerfalls der bei der Oxalsäurezersetzung gebildeten Ameisensäure nötig wäre. Auch wird die Ameisensäurezersetzung nicht durch Oxalsäure katalysiert: Versuch (Tabelle 16). Die jeweilig aus der Zersetzung der Oxalsäure entstehende Ameisensäure wurde aus einem früheren Versuch (Tabelle 8 und 9) bestimmt und von der gesamten Ameisensäure abgezogen. Die so erhaltenen Zahlen stehen in der zweiten Spalte der Tabelle 16. Man sieht, daß sich nur 2% der zugesetzten Ameisensäure zersetzt haben. — Gleichzeitig zeigt der Versuch auch, daß Ameisensäurezusatz keinen Einfluß auf die Oxalsäurezersetzung hat.

Tabelle 16. $[C_2H_2O_4]=448{\cdot}4$. $[HCOOH]=796{\cdot}0$. $T=433{\cdot}2°$ abs. (160° C).

Zeit	$[HCOOH]$ zugesetzt	$[HCOOH]$ aus der Zersetzung	$[C_2H_2O_4]$	$[C_2H_2O_4]_{\text{undiss.}}$	$k \cdot 10^4$
0	795·9	0·9	428·0	413·9	
900	793·3	39·0	339·0	326·3	2·64
1800	790·0	64·0	272·2	260·8	2·56
2700	785·5	86·0	220·3	209·9	2·52
4500	785·0	116·0	145·3	136·8	2·46
6300	779·0	135·0	100·1	92·7	2·38
				Mittel:	2·51

2. Säurezusatz.

Im Anschluß an diesen Versuch wurde die Wirkung von Wasserstoffionen auf die Oxalsäurezersetzung durch Schwefelsäurezusatz in zwei verschiedenen Mengenverhältnissen untersucht:

$[C_2H_2O_4]:[H_2SO_4]=1:1$ (Tabelle 17 und 18),

$[C_2H_2O_4]:[H_2SO_4]=2:1$ (Tabelle 19).

Durch den Schwefelsäurezusatz wurde die Dissoziation der Oxalsäure fast vollkommen zurückgedrängt, was folgendes Zahlenbeispiel (aus Tabelle 17) beweisen mag:

Der Dissoziationsgrad der zugesetzten Schwefelsäure bei 160° C wurde (nach dem schon für die Oxalsäure angewandten Verfahren) auf 40% geschätzt, d. h. sie enthält 164·2 mMole H-Ionen/Liter. Daraus folgt, daß von 399·5 mMolen Oxalsäure/Liter ($\alpha=0{\cdot}033$) → 398·4 mMole Oxalsäure/Liter und von 56·6 mMolen Oxalsäure/Liter ($\alpha=0{\cdot}0975$) → 56·4 mMole Oxalsäure/Liter undissoziiert sind. Die Oxalsäure ist also praktisch undissoziiert. Die Geschwindigkeits-

konstante k konnte deshalb aus der Gesamtkonzentration der Oxalsäure direkt berechnet werden. Hierbei zeigte sich, daß Wasserstoffionen außer der Zurückdrängung der Dissoziation nur eine geringe katalytische Wirkung auf die Oxalsäurezersetzung haben. — Daß auch diese Versuche reproduzierbar sind, beweisen Tabelle 17 und 18.

Tabelle 17. $[C_2H_2O_4] = 439$. $[H_2SO_4] = 406$. $T = 433{\cdot}2°$ abs. (160° C).

Zeit	$[C_2H_2O_4]$	$[HCOOH]$	$k \cdot 10^4$
0	399·5	11·9	
900	299·5	48·0	3·20
1800	228·6	73·9	3·10
2700	172·2	97·7	3·12
3600	127·5	117·3	3·18
4500	93·8	130·8	3·22
6300	56·6	143·6	3·10
		Mittel:	3·15

Tabelle 18. $[C_2H_2O_4] = 438$. $[H_2SO_4] = 406$. $T = 433{\cdot}2°$ abs. (160° C).

Zeit	$[C_2H_2O_4]$	$[HCOOH]$	$k \cdot 10^4$
0	404·5	12·4	
900	308·0	50·7	3·03
2700	177·8	93·8	3·05
3600	136·6	105·2	3·02
		Mittel:	3·03

Tabelle 19. $[C_2H_2O_4] = 435{\cdot}4$. $[H_2SO_4] = 202{\cdot}5$. $T = 433{\cdot}2°$ abs. (160° C).

Zeit	$[C_2H_2O_4]$	$[HCOOH]$	$k \cdot 10^4$
0	412·2	7·1	
900	322·1	44·4	2·74
1800	252·0	68·2	2·73
2700	195·7	87·2	2·76
4500	126·6	106·3	2·62
6300	77·4	122·7	2·66
		Mittel:	2·70

3. Neutralsalzzusatz.

Zur Klärung der Frage, ob die Oxalsäurezersetzung vielleicht durch eine Ionenreaktion überlagert wird, d. h. ob die beiden Zerfallsarten der Oxalsäure dadurch zu erklären sind, daß sich die undissoziierte Oxalsäure anders zersetzt als das einfach geladene Oxalation[1]).

[1]) Daß sich das zweifach geladene Oxalation nicht zersetzt, wurde aus einem Versuch mit neutraler Natriumoxalatlösung geschlossen. Diese zersetzte sich bei 160° C in 2 Stunden zu etwa 2·5%, eine Zersetzung, die wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß sich durch Hydrolyse entstehende Oxalsäure zersetzt. Eine Gasentwicklung wurde nicht beobachtet.

wurde die Wirkung von ein- und zweiwertigen Neutralsalzen auf die Zersetzung untersucht. Als Neutralsalze wurden Kaliumsulfat, Kaliumoxalat, Kaliumchlorid und Kaliumbromid gewählt. Bei den meisten Versuchen wurden die Salze in einer der Oxalsäure äquivalenten Menge zugesetzt. Die Lösungen mußten wegen der geringen Löslichkeit der Bioxalate bei Zimmertemperatur warm in das Reaktionsgefäß gefüllt werden.

K_2SO_4: Kaliumsulfatzusatz im Verhältnis 1:1 (Tabelle 20) setzt die Reaktionsgeschwindigkeit auf ungefähr den fünften Teil herab, während bei dem Konzentrationsverhältnis $C_2H_2O_4 : K_2SO_4 = 2:1$ (Tabelle 21) die Reaktion ungefähr halb so schnell verläuft wie ohne Salzzusatz. — Dieser starke Effekt kann sich nur auf chemischem Wege erklären, nämlich derart, daß sich im wesentlichen die sauren Salze Kaliumbioxalat und -bisulfat bilden und nur noch wenig zersetzbare freie Säure vorhanden ist.

$K_2C_2O_4$: Wirkt in demselben Sinne wie Kaliumsulfat (Tabelle 22).

KCl: Die Versuche mit Kaliumchlorid zeigten sämtlich eine leichte Verzögerung der Oxalsäurezersetzung. Sie waren schlecht reproduzierbar, und zwar ergab derselbe Versuch andere Konstanten, je nachdem, ob man mit Natronlauge oder Kaliumpermanganat titrierte (Tabelle 23); d. h. es war stets weniger Säure als Oxalat in der Probe. Daraus ist zu schließen, daß merkliche Mengen Salzsäure in den Gasraum gehen, da 1 norm. Salzsäure bei 160° C schon einen erheblichen HCl-Dampfdruck hat. In der Lösung sind daher mehr K- und Oxalat- als Cl- und H-Ionen.

KBr: Da Bromwasserstoffsäure weniger flüchtig ist als Salzsäure, war zu hoffen, mit Kaliumbromid nicht denselben unerwünschten Effekt wie mit Kaliumchlorid zu bekommen. Der Versuch bestätigte die Erwartung: Kaliumbromid hat keine Wirkung auf die Oxalsäurezersetzung (Tabelle 24).

Tabelle 20. $[C_2H_2O_4]=462$. $[K_2SO_4]=460$. $T=433\cdot2°$ abs. (160° C).

Zeit	$[C_2H_2O_4]$	$[HCOOH]$	$k \cdot 10^5$
0	459·5	2·9	
900	441·2	—	4·53
2700	407·0	20·1	4·50
4500	374·6	—	4·49
6300	345·3	40·2	4·54
8100	321·5	—	4·41
9900	308·3	50·2	4·04
			Mittel: 4·43

Tabelle 21. $[C_2H_2O_4] = 462$. $[K_2SO_4] = 230$. $T = 433{\cdot}2°$ abs. (160° C).

Zeit	$[C_2H_2O_4]$	$[HCOOH]$	$k \cdot 10^5$
0	435·5	4·3	
900	394·8	25·1	10·9[1])
1920	356·0	34·4	10·1
3600	308·0	55·2	8·61
5400	278·3	—	5·64
7200	254·7	80·5	4·92
9000	234·8	90·5	4·51
10800	216·0	—	4·63
		Mittel:	—

Tabelle 22. $[C_2H_2O_4] = 115$. $[C_2K_2O_4] = 122$. $T = 433{\cdot}2°$ abs. (160° C).

Zeit	$[C_2H_2O_4]$	$[C_2O_4]''$	$k \cdot 10^5$
0	108·7	230·7	
1800	99·5	221·3	4·91
2700	95·8	—	4·67
3600	91·8	213·8	4·70
5400	83·9	206·3	4·80
7200	78·5	—	4·52
		Mittel:	4·72

Tabelle 23. $[C_2H_2O_4] = 417$. $[KCl] = 900$. $T = 433{\cdot}2°$ abs. (160° C).

Zeit	$[C_2H_2O_4]_{NaOH}$	$[C_2H_2O_4]_{KMnO_4}$	$[HCOOH]$	$k \cdot 10^4_{NaOH}$	$k \cdot 10^4_{KMnO_4}$
0	384·5	—	11·0		
900		328·2			
1800	260·7	—	57·9	2·16	
3600		202·4	—	—	1·79
5400	134·8	—	105·8	1·94	
7200		113·7	—	—	1·68
9000	76·8	—	121·6	1·78	

Tabelle 24. $[C_2H_2O_4] = 400$. $[KBr] = 900$. $T = 433{\cdot}2°$ abs. (160° C).

Zeit	$[C_2H_2O_4]$	$[C_2H_2O_4]_{\text{undiss.}}$	$[HCOOH]$	$k \cdot 10^4$
0	389·1	375·7	3·1	
900	313·6	301·4	29·9	2·45
1800	244·2	233·2	55·1	2·65
3600	164·2	155·2	83·4	2·46
5400	110·3	102·6	108·3	2·40
7200	77·1	70·5	119·9	2·33
9000	57·1	51·5	126·0	(2·21)
10800	40·6	36·0	139·4	(2·18)
			Mittel:	2·46

[1]) Bei diesem Versuch wurde die Konstante k, die sonst immer zwischen $t = 0$ und $t = t$ bestimmt wurde, von Punkt zu Punkt berechnet, um zu zeigen, daß die Konstante gleich dem k-Wert der Tabelle 20 wird, wenn das Verhältnis $C_2H_2O_4 : K_2SO_4 = 1:1$ wird.

Fig. 4 zeigt anschaulich den Einfluß der verschiedenen Zusätze auf die Oxalsäurezersetzung bei 160° C. Die stark ausgezogene Kurve stellt den Oxalsäurezerfall ohne Zusatz dar.

e) Zersetzung der Oxalsäure in nicht wäßriger Lösung.

Als inertes Lösungsmittel, welches auch das nötige Lösungsvermögen für Oxalsäure besaß, erwies sich Dioxan. — Für die Versuche wurde Dioxan pur. (Schuchardt) über Natrium getrocknet und dann destilliert. Die Oxalsäure wurde entwässert, indem sie bei 100° im Dampftrockenschrank bis zur Konstanz erhitzt wurde. Sonst wurden die Versuche ebenso wie mit wäßriger Oxalsäurelösung ausgeführt, nur mußte (wie schon bei den Versuchen mit Neutralsalzzusatz) die Oxalsäure-Dioxanlösung warm in das Reaktionsgefäß eingefüllt werden, da bei Zimmertemperatur die Löslichkeit der Oxalsäure in Dioxan zu gering war. Die Oxalsäurekonzentration wurde durch Titration mit Kaliumpermanganat ermittelt. Eine Bestimmung der Ameisensäure erwies sich als überflüssig, weil bei gleichzeitig ausgeführten Gasanalysen nur Spuren *CO* gefunden wurden: Bei 150° C waren max. 0·5% und bei 120° C 0·2% des entstehenden Gases Kohlenoxyd. Der übrige Teil bestand aus Kohlendioxyd. Die Zersetzung ergibt Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung.

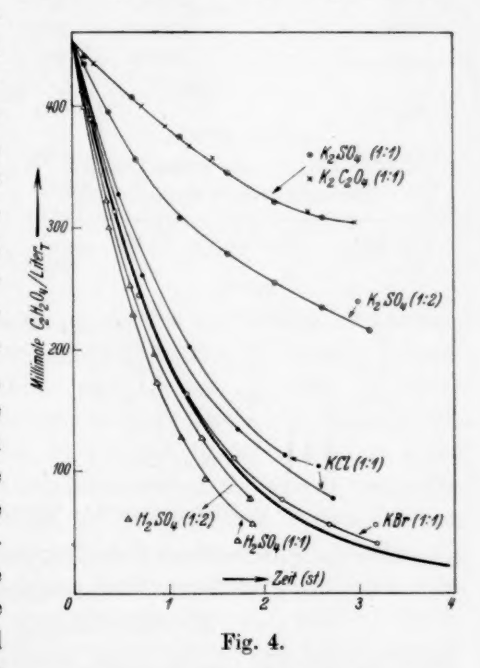


Fig. 4.

In Dioxan zersetzt sich die Oxalsäure also in eindeutig monomolekularem Zerfall in Ameisensäure und Kohlendioxyd:

$$(COOH)_2 \rightarrow HCOOH + CO_2.$$

Die Temperaturabhängigkeit dieses Zerfalls wurde zwischen 120° und 150° C untersucht (Tabelle 25 bis 27).

Tabelle 25. $[C_2H_2O_4] = 420$. $T = 393{\cdot}2°$ abs. (120° C).
Lösungsmittel: Dioxan.

Zeit	$[C_2H_2O_4]$	$k \cdot 10^5$
0	393·1	
1800	373·0	3·07
3600	349·0	3·31
5400	331·0	3·18
9000	296·6	3·12
12600	263·7	3·17
16200	233·6	3·21
	Mittel:	3·18

Tabelle 26.
$[C_2H_2O_4] = 480$. $T = 413{\cdot}2°$ abs. (140° C).
Lösungsmittel: Dioxan.

Zeit	$[C_2H_2O_4]$	$k \cdot 10^4$
0	462·4	
900	386·0	2·00
2700	269·0	2·00
4500	186·8	2·01
6300	128·7	2·03
8100	87·3	2·06
	Mittel:	2·02

Tabelle 27.
$[C_2H_2O_4] = 450$. $T = 423{\cdot}2°$ abs. (150° C).
Lösungsmittel: Dioxan.

Zeit	$[C_2H_2O_4]$	$k \cdot 10^4$
0	404·5	
900	269·7	4·51
2700	109·3	4·85
3600	80·0	4·50
4500	$48{\cdot}0_5$	4·73
5400	32·9	4·65
	Mittel:	4·64

V. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Der thermische Zerfall der Oxalsäure in Dioxanlösung vollzieht sich nach der einfachen Umsetzungsgleichung:

$$(COOH)_2 \rightarrow CO_2 + HCOOH.$$

Das Geschwindigkeitsgesetz ist streng erster Ordnung, und es ist mit erheblicher Sicherheit anzunehmen, daß ein unimolekularer Reaktionsschritt, wie er durch die Zerfallsgleichung beschrieben wird, auch das tatsächliche Reaktionsgeschehen darstellt. Das bedeutet, daß, indem die $C-C$-Bindung sich aufspaltet, auch bereits das Wasserstoffatom einer Carboxylgruppe an die andere hinüberspringt (vielleicht unter intermediärer Bildung eines Tautomeren der Ameisensäure). — Die Aktivierungsenergie nach Arrhenius beträgt 29·45 kcal im Mittel und ist nicht merklich temperaturabhängig. Der temperaturunabhängige Faktor B (Aktionskonstante) ist für eine unimolekulare Reaktion verhältnismäßig niedrig: $7{\cdot}6 \cdot 10^{11}$.

Tabelle 28.

Lösungsmittel	t °C	$k \cdot 10^5$	$q_{Arrh.}$	B
Wasser	100	0·0125	42·6 [1])	$1·20 \cdot 10^{18}$
	120	—	42·05	
	140	3·00	39·75	$3·24 \cdot 10^{16}$
	145	—	38·91	
	150	9·17	37·75	$2·94 \cdot 10^{15}$
	155	—	36·43	
	160	24·9	34·80	$9·17 \cdot 10^{13}$
	165	—	33·04	
	170	59·2	31·05	$1·22 \cdot 10^{12}$
Dioxan	120	3·18	—	$7·50 \cdot 10^{11}$
	130	—	29·87	
	140	20·2	—	$7·67 \cdot 10^{11}$
	145	—	29·02	
	150	46·4	—	$7·62 \cdot 10^{11}$
Konz. Schwefelsäure + 0·6% Wasser	45	0·957	29·9	$3·34 \cdot 10^{15}$
	70	30·17		
Konz. Schwefelsäure + 3% Wasser	70	1·567	29·2	$5·83 \cdot 10^{13}$
	98	39·5		

Der Zersetzung in Dioxanlösung ist die Zersetzung in konzentrierter Schwefelsäure (mit 0·6 und 3% H_2O) sehr ähnlich. Nach den Untersuchungen von Bredig und Lichty (loc. cit.) errechnet sich die Aktivierungsenergie zu 29·9 bzw. 29·2 kcal (vgl. Tabelle 28). Bis hinauf zu einem Gehalt von 99·4% hat die Schwefelsäure keine katalytische Wirkung auf den Oxalsäurezerfall, die sich in der Aktivierungsenergie bemerkbar macht[2]). Konzentrierte Schwefelsäuren mit einem bestimmten Wassergehalt bis minimal 0·6% wirken als dem Dioxan durchaus vergleichbare Lösungsmittel[3]), jedoch ist die Aktionskonstante größer als in Dioxanlösung und sehr abhängig vom Wassergehalt, übersteigt aber kaum die übliche Größenanordnung 10^{14}.

Ein wesentlich anderes Bild bietet der Zerfall in wäßriger Lösung. Wohl verläuft die Reaktion auch nach einem Zeitgesetz erster Ordnung, doch ist die nach Arrhenius berechnete Aktivierungsenergie von der Temperatur nicht unabhängig, sondern fällt mit steigender Temperatur (vgl. Tabelle 28); sie ist größer als die

[1]) Die q-Werte bei den eigentlichen Versuchstemperaturen sind aus der Kurve entnommen. [2]) Wohl aber auf den Ameisensäurezerfall; die gebildete Ameisensäure wird sofort in Kohlenoxyd und Wasser zersetzt. [3]) Über 99·4% verläuft die Reaktion nicht mehr monomolekular mit anscheinend geändertem Mechanismus.

Aktivierungsenergie in Dioxan- oder Schwefelsäurelösung, scheint aber im Grenzwert die Werte dieser Lösung bei $T \sim 460^\circ$ ($= 190^\circ$ C) zu erreichen (siehe Fig. 5). Ebenfalls ist B nicht konstant.

Auch in wäßriger Lösung kann die Reaktion nur über die Zersetzung des undissoziierten Oxalsäuremoleküls verlaufen; eine Reaktion des Oxalations ist ganz ausgeschlossen, eine des Bioxalations kann, wenn überhaupt, nur von untergeordneter Bedeutung sein. Außer dem Zeitgesetz sprechen hierfür die Ergebnisse des Salzeffektes. Der primäre Salzeffekt (Änderung der Aktivitäten durch Neutralsalzzusatz) liegt mit aller Sicherheit innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit. Das bedeutet, daß, außer einer rein unimolekularen Umsetzung des undissoziierten Oxalsäuremoleküls höchstens noch eine durch Wasserstoffionen katalysierte Reaktion in Frage käme, da bei diesen meist keine merklichen Änderungen der Aktivitäten beobachtet werden[1]). Die von Wasserstoffion katalysierte Reaktion scheidet als Hauptreaktion jedoch aus, weil die direkte Vermehrung der Wasserstoffionen außer der Verminderung der dissoziierten Oxalsäure nur einen geringen Einfluß hat (Tabelle 17 bis 19). — Der sekundäre Salzeffekt ist mit geeigneten Salzzusätzen sehr ausgeprägt. Die Feststellungen hierbei sind durchaus merkwürdig, unterstützen aber die Ansicht, daß sich nur undissoziierte Oxalsäure zersetzt. Der äquimolekulare Zusatz von Kaliumsulfat oder Kaliumoxalat bewirkt die nahezu völlige Überführung der Oxalsäure in das saure Salz, das sich unter den gegebenen Bedingungen nicht zersetzt.

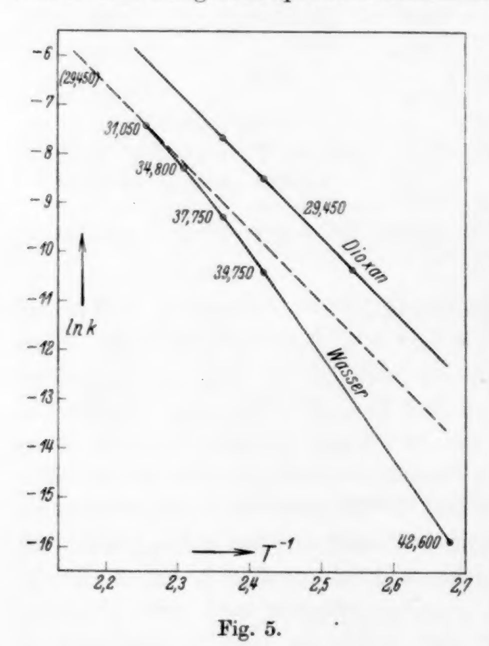


Fig. 5.

[1]) Moelwyn-Hughes, The Kinetics of Reaktions in Solution. Oxford 1933. S. 183.

Das Verhältnis der Reaktionsprodukte: CO_2, CO, $HCOOH$ ist, obgleich kein einfach stöchiometrisches, dennoch von der Temperatur ziemlich unabhängig (vgl. Tabelle 15). Das Reaktionsgeschehen muß in wäßriger Lösung wesentlich komplexer sein, und es besteht die Notwendigkeit, daß wenigstens drei Moleküle Oxalsäure in 3 CO_2, 2 CO und 1 $HCOOH$ zerfallen, von denen eines aktiviert wurde und der Zerfall dieses einen der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist. Dieses Verhalten ist anders kaum denkbar, als daß bei der Sprengung der $C-C$-Bindung das Wasserstoffatom der einen Carboxylgruppe hier nicht sofort den Anschluß an die andere finden kann, sondern ein Zerfall in zwei ungleiche Radikale oder in ein Radikal und ein Nichtradikal erfolgt und sich hieran nun eine kurze Kette anschließt (die nicht notwendig aus nur drei Gliedern zu bestehen braucht). Der Folgemechanismus ist dabei von der Temperatur ziemlich unabhängig der gleiche. Für einen Kettenmechanismus sprechen die besonders bei niederen Temperaturen ziemlich hohen Aktionskonstanten (mit steigender Temperatur würden die Ketten also kürzer werden).

Die Vorstellung einer Ungleichwertigkeit der beiden Carboxylgruppen findet eine Stützung im Befunde des RAMAN-Spektrums: Alle Autoren[1]) haben ihre Aufnahmen nur in diesem Sinne deuten können. — Das Ultrarotspektrum ist leider nur sehr unvollkommen untersucht[2]). Bestimmte Aussagen können daher nicht gemacht werden.

Der Gang der ARRHENIUSschen Aktivierungsenergie mit der Temperatur (negatives dq/dT) würde nach der EYRING-LA MERschen Auffassung die Deutung finden, daß die spezifische Wärme des aktivierten Komplexes kleiner ist als die des Ausgangszustandes. Das sollte nur dann der Fall sein können, wenn der aktivierte Komplex ein kleineres Molekül darstellt als das des Ausgangszustandes. Dies führt daher zu der Annahme, daß die Aktivierungsenergie nicht nur zur Aktivierung etwa der $C-C$-Bindung, sondern auch zur völligen oder teilweisen Entsolvatisierung des Oxalsäuremoleküls dienen muß. Da mit steigender Temperatur die Zahl der entsolvatisierten Moleküle zunimmt, muß die Aktivierungsenergie der Reaktion

---

[1]) KRISHNAMURTI, Indian J. Physics **6** (1931) 309. RAO, Z. Physik **94** (1935) 546. ANGUS, LECKIE, J. chem. Physics **4** (1936) 83. HIBBEN, J. chem. Physics **3** (1935) 675. GUPTA, Indian J. Physics **10** (1936) 199. [2]) PASSERINI, L., Gazz. chim. Ital. **65** (1935) 502.

in wäßriger Lösung bei steigender Temperatur schließlich mehr und mehr dem Werte für die wasserfreien Lösungsmittel zustreben[1]. — Wie im Teil VI festgestellt wird, liegt die Aktivierungsenergie der disubstituierten Malonsäuren (mit Ausnahme der halogensubstituierten, für die ein anderer Mechanismus besteht) durchweg höher als die der Monosubstitutionsprodukte. Es ist der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, daß hier ein Parallelismus vorliegt, in dem Sinne, daß die solvatisierte Oxalsäure gewissermaßen ein Substitutionsprodukt der gewöhnlichen Oxalsäure darstellt, etwa die mitunter schon diskutierte Orthosäure ($C(OH)_3{}^-C(OH)_3$)[2].

VI. Die thermische Zersetzung anderer Dicarbonsäuren.

Kinetisch auswertbare Untersuchungen über die thermische Zersetzung der Malonsäure und einiger substituierter Malonsäuren stammen von Bernoulli und Wege[3], H. Jakubowicz[4], Knaus[5]. Die zeitlich letzte und experimentell am zuverlässigsten erscheinende Arbeit ist die von Knaus. Die zur Berechnung der Arrheniusschen Aktivierungsenergie der einzelnen Säuren nötigen Daten sind daher vornehmlich dieser Arbeit entnommen. Aus der graphischen Auftragung der Meßdaten von Knaus in üblicher Weise von log k gegen $1/T$ lassen sich folgende Feststellungen treffen[6]:

1. Für die Malonsäure und für die meisten substituierten Malonsäuren ist die Aktivierungsenergie nicht temperaturabhängig. Für die Diäthylmalonsäure zeigt sie einen leichten Gang, der aber auch auf Meßungenauigkeit beruhen kann. Für die Phenylmalonsäure ergibt die graphische Auftragung zwei Geraden mit je drei Punkten, die den Aktivierungsenergien 27·0 und 29·5 kcal entsprechen. — Für

[1] Auch von der Aktionskonstante läßt sich ein ähnliches Verhalten vermuten.

[2] Die Änderung des Solvatationszustandes und die Änderung des Molekularzustandes des Solvatationsmittels mögen auch die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit von $q_{\text{Arrh.}}$ bewirken. Leider besteht bei einer unimolekularen Reaktion nicht die Möglichkeit, den Zusammenhang der Aktivität hiermit einigermaßen direkt zu prüfen, obwohl der Polymerisationsgrad des Wassers im erforderlichen Sinne abnimmt. Auch ist es möglich, daß die Oxalsäure bei tieferen Temperaturen assoziiert ist.

[3] Bernoulli und Wege, Helv. chim. Acta **2** (1919) 511.

[4] Jakubowicz, H., Z. anorg. allg. Chem. **121** (1922) 113.

[5] Knaus, Baseler Dissertation 1923.

[6] Die Punkte unter 100° C streuen stärker als diejenigen über 100°. Die Werte bei 100° fallen systematisch aus den Kurven, und zwar ist die Zersetzung stets zu schnell. Augenscheinlich liegt ein methodischer Fehler vor. Diese Punkte wurden daher bei der Berechnung der Aktivierungsenergie nicht berücksichtigt.

Äthyl-, Benzyl- und Diallylmalonsäure wurde die Aktivierungsenergie aus den Meßdaten von JAKUBOWICZ gemittelt; es ist anzunehmen, daß der bei allen drei Säuren auftretende Temperaturgang auf der Meßmethodik beruht, da auch bei anderen Messungen von JAKUBOWICZ ein Temperaturgang der Aktivierungsenergie zu finden ist, der nach Messungen von KNAUS nicht besteht.

2. Die halogensubstituierten Malonsäuren zerfallen nicht einheitlich. Während die Monobrommalonsäure (nach KNAUS) ein positives dq/dT hat, ist dq/dT bei der Dibrommalonsäure negativ[1]).

3. Die Zersetzung ist stark abhängig vom Lösungsmittel, und zwar ändert sich nicht nur die Aktivierungsenergie, sondern auch die Aktionskonstante; beide gehen übrigens immer symbat; d. h. die Verlangsamung, die durch die Erhöhung der Aktivierungsenergie erfolgt, wird durch die Erhöhung der Aktionskonstante mehr oder minder wieder paralysiert.

Tabelle 29.

Zersetzte Säure	Lösungsmittel	Untersuchtes Temperatur-Gebiet in °C	$q_{\text{Arrh.}}$	log B
Acetondicarbonsäure[2])	Wasser	0 → 60	23·200	14·0
	Äthylalkohol	40 → 50	26·600	16·3
	Propylalkohol	40 → 50	25·800	16·2
	Butylalkohol	40 → 50	23·200	14·0
	iso-Propylalkohol	40 → 50	22·200	13·4
	iso-Butylalkohol	40 → 50	21·500	12·9
	iso-Amylalkohol	40 → 50	22·100	13·3
Monobrommalonsäure[3])	Wasser	60 → 99·7	22·100 → 35·900	
Dibrommalonsäure[3]) . .	„	0 → 40	33·200 → 20·500	
Äthylmalonsäure[4]) . . .	„	80 → 110	27·600	11·3
Oxymalonsäure[3])	„	60 → 114·5	27·750	11·9
Allylmalonsäure[3]) . . .	„	70 → 130	27·970	11·8
Benzylmalonsäure[4]) . .	„	76 → 110	27·900	12·1
Phenylmalonsäure[3]) . .	„	30 → 70	27·700	13·7
Malonsäure[3])	„	99·6 → 140	28·900	12·1
Malonsäure[4])	„	75 → 110	28·820	12·1
Diäthylmalonsäure[3]) . .	„	85 → 130	33·400	14·3
Dioxymalonsäure[3]) . . .	„	90 → 140	33·700	14·5
Diallylmalonsäure[4]) . .	„	78 → 110	33·800	15·1

[1]) Vgl. auch MUUS, Z. physik. Chem. **39** (1935) 343. [2]) WIIG, J. physic. Chem. **32** (1928) 961; **34** (1930) 596. [3]) KNAUS, loc. cit. [4]) JAKUBOWICZ, loc. cit.

4. Ordnet man die substituierten Malonsäuren nach der Größe der Aktivierungsenergie, so sieht man, daß sich sowohl die mono- wie die disubstituierten Malonsäuren um je einen Wert gruppieren, und zwar liegen die Mono- unterhalb und die Disubstituierten oberhalb der Aktivierungsenergie der Malonsäure (Tabelle 29). Die Einführung eines Substituenten erniedrigt also die Stabilität des Malonsäuremoleküls, während die Einführung eines zweiten Substituenten sie wesentlich erhöht. Auch hier erfolgt wieder ein symbater Gang der Aktionskonstante mit der Aktivierungsenergie; man kann kaum, wie Moelwyn-Hughes vermutete (loc. cit., S. 168), von einer für die CO_2-Abspaltung aus Carboxylgruppen konstanten Aktionskonstante und einer charakteristischen Frequenz sprechen.

Zum Schluß kann festgestellt werden, daß der Zerfall des ersten Gliedes in der Reihe der wäßrigen Lösungen der Dicarbonsäuren eine Ausnahmestellung einnimmt und nach einem anderen Reaktionsschema verläuft als der der höheren Glieder.

Hydratbildungs- und Lösungswärmen von Kupfersulfatanhydrid in leichtem und schwerem Wasser[1]).

Von

Erich Lange und **Hermann Sattler.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 7. 37.)

A. Zusammenfassende Inhaltsübersicht.

Aus beobachteten Isotopenwirkungen der Lösungswärmen von Salzen ergab sich die Frage nach einer etwaigen entsprechenden Abstufung in der Hydratation eines Salzes. Daher wurden die Hydratbildungs- bzw. Lösungswärmen des Kupfersulfatanhydrids in H_2O und D_2O zu Monohydrat, Trihydrat, Pentahydrat, gesättigter Lösung und verdünnter Lösung gemessen. Die gefundenen Wärmetönungen, einschließlich ihrer Isotopenwirkungen, wurden in einem Wärmeschema, bezogen auf flüssiges bzw. gasförmiges Ausgangswasser, zusammengestellt.

Als energetisches Maß für die Bindungskraft Ion—Wasser eignet sich vor allem eine sogenannte Anhaftwärme. Man kann diese abschätzen, indem man erstens von der Bildungswärme der Hydrate: a) die Verdampfungswärme des Wassers, b) die Energie zur teilweisen Dehnung des zu hydratisierenden Salzes in Abzug bringt; zweitens, indem man von der ersten Lösungswärme: a) die Gitterenergie des Anhydrids, b) die Wärme zur Bildung der für die Ionen in der wässerigen Phase benötigten Lücken („Lückenbildungswärme") sinngemäß in Abzug bringt. Für beide Abschätzungsmöglichkeiten werden die Absolutwerte und die zugehörigen Isotopenwirkungen angegeben: Für alle Hydratstufen ist die innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Isotopenwirkung der Anhaftwärme je 1 Mol Wasser positiv, d. h. D_2O wird an die Ionen „fester" gebunden als H_2O. Die Absolutwerte dieser abgeschätzten Anhaftwärmen sind einsinnig abgestuft.

B. Fragestellung.

Gelegentlich der vor einiger Zeit bestimmten Lösungswärmen einiger wasserfreier Salze in leichtem und schwerem Wasser[2]) wurde eine unerwartet große Isotopenwirkung der Ionenhydratation $H^{D_2O} - H^{H_2O}$ gefunden. Dabei ergaben sich Anzeichen dafür, daß sich in dieser Hinsicht die Wassermoleküle in der inneren und in der weiter außen

---

[1]) Über einen Teil dieser Ergebnisse wurde auf der Bunsentagung 1937 in Graz im Zusammenhang mit einer anderen Arbeit über Isotopenwirkungen in Verdünnungswärmen berichtet. [2]) Lange, E., Martin, W. und Sattler, H., Zur Isotopenwirkung der Ionensolvatation und der Lösungswärmen. Z. ges. Naturw. 1 (1935) 441; sowie: Lange, E. und Martin, W., Über Lösungswärmen von Salzen in schwerem Wasser. Z. Elektrochem. 42 (1936) 662.

befindlichen Hydrathülle eines Ions energetisch verschieden verhalten. Es tauchte die Frage auf, ob sich dies wohl an Hand der Hydratbildungswärmen bei der stufenweisen Hydratation eines geeignet gewählten Salzes zeigen würde. Aus diesem Grunde erschien es zweckmäßig, die entsprechenden Wärmen an dem Beispiel der Hydratation des Kupfersulfatanhydrids zu Mono-, Tri-, Pentahydrat, gesättigter und verdünnter Lösung zu untersuchen.

Wohl sind von dem Kupfersulfat und seinen Hydraten Zahlenwerte für die Lösungs- und Hydratbildungswärmen in leichtem[1]) und zum Teil auch schon in schwerem[2]) Wasser bekannt. Da aber mehrere Forscher an diesen Messungen beteiligt waren, und besonders die aus Dampfdruckmessungen erhaltenen Werte der Hydratbildungswärmen für eine bestimmte Hydratstufe zum Teil große Unterschiede aufweisen, so wurden die Lösungswärmen vom Anhydrid und der Hydrate und Deuterate in H_2O bzw. in D_2O calorimetrisch neu bestimmt. Die Hydratbildungswärmen ergaben sich dann aus den Differenzen der entsprechenden Lösungswärmen.

---

[1]) Die aus calorischen Messungen bestimmten Lösungswärmen der verschiedenen Kupfersulfathydratstufen und die durch Differenzbildung gewonnenen partiellen Hydratbildungswärmen wurden von den nachstehenden Autoren gemessen: THOMSON, J., Systematisk gennemförte termokemiske Undersögelsers numeriske og teoretiske Resultater 1905, 38. In seinen Thermochemischen Untersuchungen (III, 140) gibt er teilweise andere Zahlen an. SCHOTTKY, H., Z. physik. Chem. **64** (1908) 415. JORISSEN, W. P., Z. physik. Chem. **74** (1910) 308. SIGGEL, A., Z. Elektrochem. **19** (1913) 341. PERREU, J., C. R. Acad. Sci. Paris **189** (1929) 167, 286, 464. — Folgende Autoren haben H_2O-Dampfdruckmessungen ausgeführt an: A. Pentahydrat: LESCOEUR, H., Ann. Chim. Physique (6) **21** (1890) 544. ANDREAE, J. L., Z. physik. Chem. **7** (1891) 241. FROWEIN, P. C. F., Z. physik. Chem. **1** (1887) 5. SCHOTTKY, H., Z. physik. Chem. **64** (1908) 415. FOOTE, H. W. und SCHOLES, S. R., J. Amer. chem. Soc. **33** (1911) 1309. SIGGEL, A., Z. Elektrochem. **19** (1913) 341. CARPENTER, C. D. und JETTE, E. R., J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 578. PARTINGTON, J. R. und HUNTINGFORD, D. B., J. chem. Soc. London **123** (1923) 160. WILSON, R. E., J. Amer. chem. Soc. **43** (1921) 704. SCHUMB, W. C., J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 342. LOGAN, TH. S., J. physic. Chem. **36** (1932) 1035. SANO, K., Über den Dissoziationsdruck von $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. (1) **24** (1936) 719. B. Trihydrat: SIGGEL, A., Z. Elektrochem. **19** (1913) 341. CARPENTER, C. D. und JETTE, E. R., J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 578. LOGAN, TH. S., J. physic. Chem. **36** (1932) 1035. C. Monohydrat: SCHOTTKY, H., Z. physik. Chem. **64** (1908) 415. LOGAN, TH. S., J. physic. Chem. **36** (1932) 1035.

[2]) Folgende Autoren haben D_2O-Dampfdruckmessungen ausgeführt an Pentadeuterat: PARTINGTON, J. R. und STRATTON, K., Nature **137** (1936) 1075. SCHACHERL, F. und BĚHOUNECK, O., Nature **138** (1936) 406. BELL, J., J. chem. Soc. London **1937**, 459.

C. Versuchsführung.

I. Präparate[1]).

D_2O. Das bei den verschiedenen Messungen wiederholt verwendete und hierzu immer wieder destillierte schwere Wasser hatte ursprünglich einen *D*-Gehalt von 99·6%. Wegen der unvermeidbaren geringen Verminderung des *D*-Gehalts wurde er nach jeder Messung interferometrisch kontrolliert. Da nach LANGE und MARTIN[2]) die Lösungswärmen und nach BIRNTHALER und LANGE[3]) die Verdünnungswärmen sich geradlinig mit dem *D*-Gehalt verändern, wurden die vorliegenden Meßergebnisse jeweils auf reines D_2O extrapoliert.

$CuSO_4$. Das Anhydrid $CuSO_4$ wurde aus einem Kupfersulfatpentahydrat (Garantiescheinpräparat de Haën) durch mehrstündiges Erhitzen im Vakuum auf 290° C bis zur Wasserfreiheit hergestellt. Um etwaige Störungen durch Metastabilität auszuschalten, wurde das so hergestellte Anhydrid anschließend 3 Tage auf 90° C erhitzt. Eine Wasserbestimmung ergab etwa 0·01% H_2O.

$CuSO_4 \cdot 1H_2O$ und **$CuSO_4 \cdot 1D_2O$.** Die Herstellung von Kupfersulfatmonohydrat stützte sich auf Versuche von T. J. TAYLOR und H. P. KLUG[4]), welche fanden, daß das Pentahydrat durch Erhitzen unter Atmosphärendruck auf wenig über 113° C unter Zerfall aller höheren Hydrate reines Monohydrat hinterläßt. Daher wurden wasserfreies Kupfersulfat und die dazu notwendige Menge leichtes bzw. schweres Wasser, zunächst getrennt voneinander, in einem geeigneten Wägeglas erst auf 100° C und, um doch gebildete höhere Hydrate zu zersetzen, dann 3 bis 4 Stunden auf etwa 117° C erhitzt. Eine Wasserbestimmung zur Analyse ergab:

10·14% H_2O gegenüber theoretisch 10·14% H_2O

11·16% D_2O gegenüber theoretisch 11·13% D_2O.

---

[1]) Feste Phasen: zweimal unterstrichen; flüssige Phasen: einmal unterstrichen; gasförmig: nicht unterstrichen. Siehe Z. Elektrochem. **40** (1934) 655. [2]) LANGE, E. u. MARTIN, W., Integrale Lösungswärmen *Lm* von *NaCl* in D_2O-H_2O-Mischungen bei 25° C. Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 214. [3]) BIRNTHALER, W. und LANGE, E., Verdünnungswärmen einiger Salze in D_2O- und H_2O-Lösungen bei 25° C. Z. Elektrochem. **43** (1937) **643**. [4]) TAYLOR, T. J. und KLUG, H. P., Thermische Umwandlungen bei Kupfersulfatpentahydrat, Molekularrotation und Dehydratation von Hydraten. J. chem. Physics **4** (1936) 601.

$CuSO_4 \cdot 3H_2O$ und **$CuSO_4 \cdot 3D_2O$.** Die Herstellung des Trihydrats wurde ähnlich in einem geeigneten kleinen Bombenrohr und mit einer gewissen Überschußmenge von leichtem bzw. schwerem Wasser unter Erhitzen anfangs auf 100° C und anschließend 3 Stunden lang auf 130° bis 140° C durchgeführt. Eine Wasserbestimmung zur Analyse ergab:

27·50% H_2O gegenüber theoretisch 25·29% H_2O
29·53% D_2O gegenüber theoretisch 27·32% D_2O.

Die aus diesem Gemisch von Tri- und Pentahydrat erhaltenen Werte für die Lösungswärmen wurden, Additivität der Lösungswärmen vorausgesetzt, auf reines Trihydrat umgerechnet.

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ und **$CuSO_4 \cdot 5D_2O$.** Das leichte bzw. schwere Pentahydrat wurde durch Abkühlung aus einer Lösung hergestellt, deren Konzentration zur Vermeidung der oberhalb 53·7° C liegenden β-Modifikation[1]) so gewählt war, daß die Auskristallisation erst unterhalb 53° C erfolgte. Das schwere Pentahydrat wurde dann, um einen Austausch mit leichtem Wasser zu vermeiden, im trockenen Luftstrom abfiltriert. Eine Wasserbestimmung ergab befriedigende Übereinstimmung mit der Formel.

Zur Messung wurden die Salze im trockenen Luftstrom in Pillen gepreßt, und zwar nicht zu fest, um die Auflösungsgeschwindigkeit nicht zu gering werden zu lassen.

II. Apparatives.

Bei der Messung kam das schon früher beschriebene Differentialcalorimeter zur Anwendung[2]). Das eigentliche Auflösungsgefäß ähnelte dem ebenfalls schon beschriebenen[3]). Unterhalb der Oberfläche des Auflösungswassers war ein durchlöchertes Glaskörbchen, in das die Pille beim Auflösen fiel. Die nach unten absinkende schwere Lösung rief eine den Auflösungsvorgang begünstigende Strömung hervor.

---

[1]) Siehe: TAYLOR, T. J. und KLUG, H. P., Thermische Umwandlungen bei Kupfersulfatpentahydrat, Molekularrotation und Dehydratation von Hydraten. J. chem. Physics **4** (1936) 601. Ferner: COHEN, E., Z. physik. Chem. **31** (1899) 164. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Hw. I, 651. [2]) LANGE, E. und STREECK, H., Z. physik. Chem. (A) **157** (1931) 1. [3]) LANGE, E. und MARTIN, W., Z. Elektrochem. **42** (1936) 662.

D. Ergebnisse.

Gemessen wurden die integralen Lösungswärmen L_m des Anhydrids in leichtem und in schwerem Wasser, sowie die integralen Lösungswärmen der leichten Mono-, Tri- und Pentahydrate in H_2O und die der entsprechenden Deuterate in D_2O. Die angewandten Wassermengen wurden im voraus so gewählt, daß immer möglichst eine Endkonzentration von 0·075 Mol wasserfreies Salz/100 Mol gesamtes Wasser entstand. Die erhaltenen Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Fehler der einzelnen Meßwerte betragen rund $^1/_2$% ihres Absolutwerts.

Tabelle 1. Integrale Lösungswärmen L_m in abgegebenen kcal je 1 Mol Salz bei der Endkonzentration $m = \frac{0{\cdot}075 \text{ Mol Salz}}{100 \text{ Mol gesamtes Wasser}}$ bei 25° C.

In H_2O		In D_2O	
Salzhydrat	L_m	Salzdeuterat	L_m
$CuSO_4$	$16{\cdot}6_5$	$CuSO_4$	$16{\cdot}2_1$
$CuSO_4 \cdot 1\,H_2O$	$9{\cdot}6_5$	$CuSO_4 \cdot 1\,D_2O$	$9{\cdot}3_1$
$CuSO_4 \cdot 3\,H_2O$	$2{\cdot}7_9$	$CuSO_4 \cdot 3\,D_2O$	$2{\cdot}6_8$
$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$	$-2{\cdot}5_3$	$CuSO_4 \cdot 5\,D_2O$	$-3{\cdot}7_0$

Durch entsprechende Differenzbildung wurden dann hieraus auch die Hydratbildungswärmen für die verschiedenen Hydratstufen berechnet. Extrapolation mit den schon bekannten Verdünnungswärmen für Kupfersulfat in leichtem Wasser[1]) ergaben die ganze Lösungswärme L_s für die Sättigungskonzentration s sowie die erste Lösungswärme L_0 für unendliche Verdünnung. Für die entsprechende Umrechnung der Lösungswärmen von Kupfersulfat in schwerem Wasser wurden die Verdünnungswärmen von W. Birnthaler und E. Lange[2]) von Kupfersulfat in schwerem Wasser herangezogen.

In der folgenden Tabelle 2 sind die im Schrifttum bekannten calorimetrisch gemessenen Werte der Lösungswärmen der verschiedenen Kupfersulfathydrate in leichtem Wasser sowie die hieraus

[1]) Lange, E., Monheim, J. und Robinson, A. L., The Heats of Dilution of Aqueous Solutions of Zinc, Cadmium and Copper Sulfates and Sulfuric Acid at 25° Cels. J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 4733. Hier muß allerdings bemerkt werden, daß bei der graphischen Darstellung (Fig. 1) ein Fehler unterlaufen ist, während die Werte der Verdünnungswärmen für Kupfersulfat in der Tabelle 2 richtig sind. [2]) Vgl. Anm. 3, S. 429.

Tabelle 2. Lösungs- und Hydratbildungswärmen von Kupfersulfat in abgegebenen kcal je 1 Mol Salz.

Lösungswärmen L_m

	Integrale Auflösung von 1 Mol	in n Mol Wasser	L_m	Temperatur in °C			Schrifttum
Calorimetrische Messungen	$CuSO_4$	400	15·978	18			[1] [2]
		400	15·930	17			[3]
	$CuSO_4 \cdot 1\,H_2O$	400	9·330	18			[1] [2]
		400	9·330	17			[3]
	$CuSO_4 \cdot 3\,H_2O$	400	2·810	18			[1] [2]
	$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$	400	−2·750	18			[1] [2]
		43·32	−2·44 −2·48	11—12			[4]
		1055	−2·75	11—12			[4]

Hydratbildungswärmen.

	Reaktion	Hydratbildungswärme H	Temperatur in °C	Umgerechnet auf 25 °C H	H-Wert von Lange u. Sattler	Schrifttum
Calorimetrische Messungen	$CuSO_4 + 1\,H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 1\,H_2O$ . . .	6·470	18	6·54	7·00	[1] [2]
		6·592	22	6·62		[5]
		6·600	17	6·68		[1]
	$CuSO_4 + 3\,H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 3\,H_2O$ . . .	12·990	18	13·18	13·32	[1] [2]
	$CuSO_4 + 5\,H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ . . .	18·55	22	18·68	19·17	[5]
		18·55	18	18·86		[1] [2]
Dampfdruckmessungen	$CuSO_4 + 1\,H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 1\,H_2O$ . . .	5·000	78			[3]
	$CuSO_4 \cdot 1\,H_2O + 2\,H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 3\,H_2O$	6·640	25			[5]
		6·00	25			[6]
	$CuSO_4 \cdot 3\,H_2O + 2\,H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$	6·68	14—40			[7]
		6·60	25			[8]
		6·30	25			[6]
		5·57	25			[9]
	$CuSO_4 \cdot 3\,D_2O + 2\,D_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 5\,D_2O$	4·437	27·5			[10]
		6·96	25			[11]
		4·1—7·2	25			[12]

[1]) Thomson, J., Systematisk gennemförte termokemiske Undersögelsers numeriske og teoretiske Resultater, 1905, 38. In seinen Thermochemischen Untersuchungen (III, 140) gibt er teilweise andere Zahlen. [2]) Jorissen, W. P., Z. physik. Chem. **74** (1910) 308. [3]) Schottky, H., Z. physik. Chem. **64** (1908) 415.

Fortsetzung der Schrifttumsangaben zu Tabelle 2 (4 bis 12) siehe nächste Seite.

durch Differenzbildung berechneten und die aus Dampfdruckmessungen gewonnenen Hydratbildungswärmen, teils auch für schweres Wasser, zusammengestellt. Da die Lösungswärmen der fremden Autoren bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden, so können deren Werte nicht ohne weiteres mit den eigenen Messungen verglichen werden; dagegen war mittels der bekannten spezifischen Wärmen der festen Salzhydrate eine Umrechnung der calorimetrisch bestimmten Hydratbildungswärmen auf 25° C und damit ein Vergleich möglich. Die eigenen Werte liegen immer etwas höher. Da die Versuche in H_2O und D_2O unter den gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, so können die einzelnen Meßwerte unter sich wohl verglichen werden und es würde ein etwaiger prinzipieller Meßfehler in die Isotopenwirkung nicht eingehen.

Was nun die Hydratbildungswärmen aus Dampfdruckmessungen anbelangt, so wurden dieselben, soweit Serienmessungen vorlagen, auf 25° C inter- und zum Teil extrapoliert; dabei treten Abweichungen der einzelnen Werte von mehr als 1 kcal auf. Die Ursache liegt offenbar in der Schwierigkeit einer genauen Ermittlung des Dampfdrucks[1]) und in der Definiertheit des Gleichgewichtssystems[2]).

[4]) PEREEU, J., C. R. Acad. Sci. Paris **189** (1929) 167, 286, 464. [5]) SIGGEL, A., Z. Elektrochem. **19** (1913) 341. [6]) CARPENTER, C. D. und JETTE, E. R., J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 578. [7]) FROWEIN, P. C. F., Z. physik. Chem. **1** (1887) 5. [8]) PARTINGTON, J. R. und HUNTINGFORD, D. B., J. chem. Soc. London **123** (1923) 160. [9]) SANO, K., Über den Dissoziationsdruck von $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. (1) **24** (1936) 719. [10]) PARTINGTON, J. R. und STRATTON, K., Nature **137** (1936) 1075. [11]) SCHACHERL, F. und BĚHOUNECK, O., Nature **138** (1936) 406. [12]) BELL, J., J. chem. Soc. London **1937**, 459.

[1]) In einer Arbeit von A. W. C. MENZIES (J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 1951) werden die verschiedenen Methoden der Dampfdruckmessung einer kritischen Betrachtung unterzogen; die elegante Methode der Dampfdruckmessung mittels Wärmeleitfähigkeit wird allerdings noch nicht besprochen.

[2]) Wie Versuche von W. F. GIAUQUE und R. C. ARCHIBALD (J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 561) am Beispiele des Systems

$$\boxed{Mg(OH)_2} \longrightarrow \boxed{MgO} + \boxed{H_2O}$$

zeigen, sind hier rund 8 Tage notwendig, bis sich bei $T = 463°\,K$ Gleichgewicht eingestellt hat. Von den Dampfdruckmessungen an Pentadeuterat scheint uns der Wert von F. SCHACHERL und O. BĚHOUNECK (Nature **138** (1936) 406) noch am gesichertsten. Wie Versuche von D. BALAREW (Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 466) zeigen, hängt der Dampfdruck bei der Entwässerung (im Gegensatz zur Bewässerung) auch von der Teilchengröße wesentlich ab.

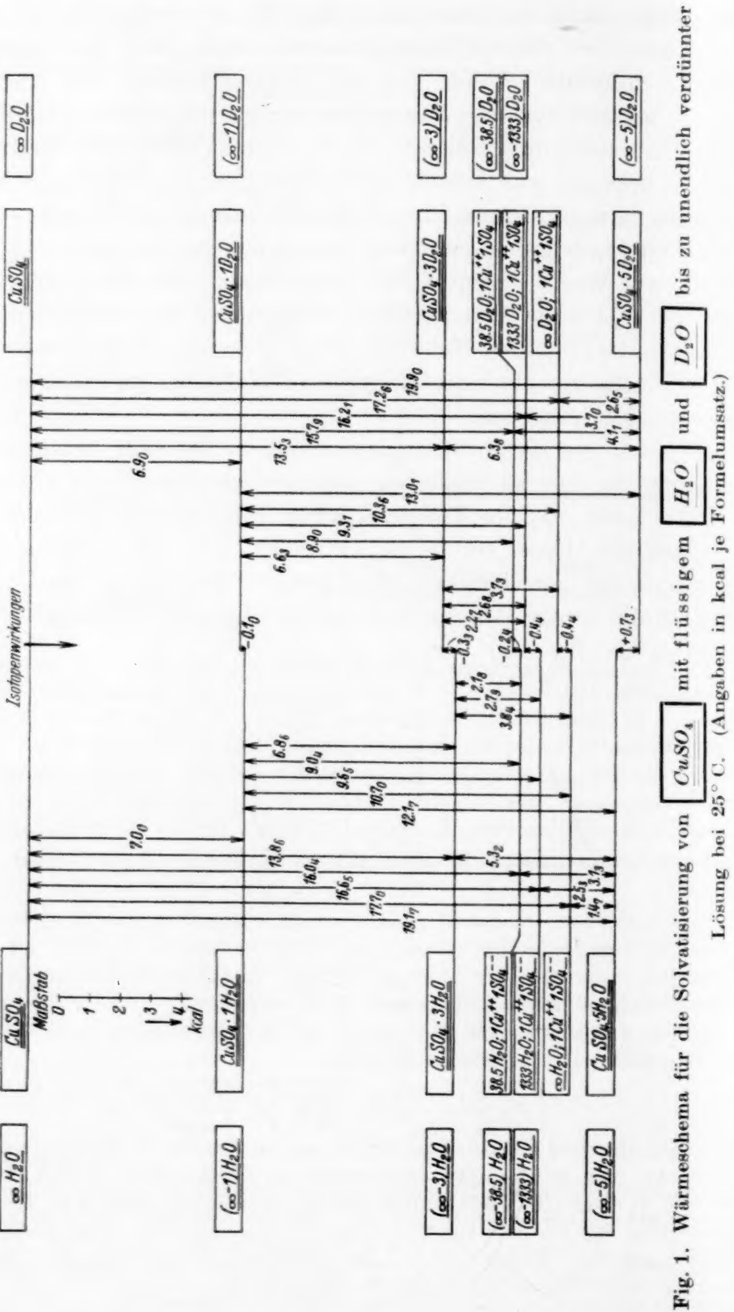


Fig. 1. Wärmeschema für die Solvatisierung von $CuSO_4$ mit flüssigem H_2O und D_2O bis zu unendlich verdünnter Lösung bei 25° C. (Angaben in kcal je Formelumsatz.)

E. Besprechung.

Aus der graphischen Darstellung der Fig. 1 ergibt sich, daß mit leichtem und schwerem Wasser die Hydratbildungswärme für das erste angelagerte Wassermolekül positiv und ungefähr doppelt so groß ist wie die für jedes der folgenden vier Wassermoleküle. Dagegen ist die Lösungswärme der beiden Pentahydrate negativ. Bemerkenswert ist also die eigentümliche, zweimalige Vorzeichenumkehr, wenn man vom Anhydrid über die verschiedenen Hydratstufen und die gesättigte Lösung zu unendlicher Verdünnung übergeht. Auch die entsprechenden, aus der Fig. 1 entnehmbaren Isotopenwirkungen sind bei diesem auf flüssiges Ausgangswasser bezogenen Wärmetönungen nach Größe und Vorzeichen ziemlich verschieden.

F. Deutung.

Als energetisches Maß für die Bindung Ion—Wasser sind aber die Bruttowerte der Hydratbildungswärmen (Fig. 1) nicht geeignet, da z. B. im Hydratationsvorgang noch ein Anteil aufzuwendender Energie[1]) zur Schaffung des Raumes für das betreffende Ion in der

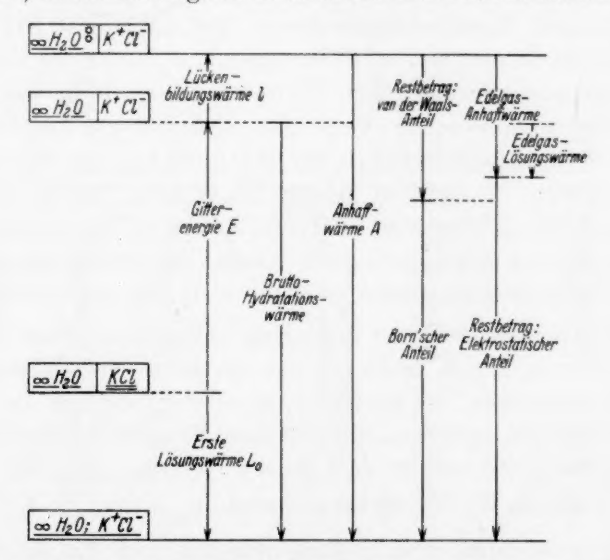


Fig. 2. Schematische Aufteilungsmöglichkeit der Lösungswärme L_0 eines Salzes. (Ein etwaiger Depolymerisationswärmeanteil ist nicht mit berücksichtigt worden.)

[1]) Über die Lückenbildungs- und Anhaftwärme siehe E. Lange und W. Martin, Z. Elektrochem. 42 (1936) 668. Ferner: Aussprachebemerkungen von E. Lange zu

Lösungsphase enthalten ist. In Fig. 2 sind im einzelnen alle bei einem Lösungsvorgang auftretenden Energien schematisch dargestellt; hieraus geht z. B. hervor, daß die hier freiwerdende „Anhaftwärme" A aus erster Lösungswärme L_0, Gitterenergie E und Lückenbildungswärme l ermittelt werden kann.

Für den vorliegenden Fall kann man die Anhaftwärme vor allem für zwei geeignete Grenzfälle abschätzen:

1. aus dem Einbringen des Wassers in das Salzanhydrid,

2. aus dem Einbringen des Anhydrids in eine große Wassermenge.

1. Abschätzung der Anhaftwärme bei der Bildung der Salzhydrate.

Um zunächst den Einfluß der spezifischen Kräfte zwischen den Molekülen des ursprünglich flüssigen Ausgangswassers und die damit schon hierin liegenden Einflüsse auf die Gesamtisotopenwirkung auszuschalten, kann man sich die Hydrafation zu Mono-, Tri- und Pentahydrat statt mit flüssigem Wasser in einem Gedankenversuch mit dampfförmigem Wasser ausgeführt denken. Die unter Verwendung der molaren Verdampfungswärmen von $H_2O = 10{\cdot}502$ kcal und $D_2O = 10{\cdot}814$ kcal[1]) bei 25° C durchgeführte Rechnung führt zu den in Fig. 3 zusammengestellten Werten. Um auch in konzentrierten Lösungen entsprechende Vergleiche anstellen zu können, wurden in Fig. 3 die Lösungswärmen für H_2O und D_2O für die Sättigungskonzentration in leichtem Wasser angegeben. Hierzu wurden die zur Umrechnung benutzten Verdünnungswärmen in schwerem Wasser, wegen der hier etwas geringeren Löslichkeit des Kupfersulfats, bis zur Sättigungskonzentration in leichtem Wasser extrapoliert.

Bemerkenswerterweise fällt schon bei diesem ersten Schritt der Aufteilung, in Fig. 3, nicht nur der genannte Vorzeichenwechsel in den Absolutwerten der Lösungswärmen weg, sondern auch die Isotopenwirkungen sind von einheitlichem Vorzeichen: In allen Stufen werden die gasförmigen D_2O-Moleküle unter Abgabe von mehr Wärme als die H_2O-Moleküle gebunden.

---

den Vorträgen von J. LANGE und von MUSIL auf der Bunsentagung 1937 in Graz. Z. Elektrochem. **43** (1937). Neuerdings hat auch J. A. V. BUTLER ähnliche Gedanken entwickelt: Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 233.

[1]) CHANG, T. L. und RIESENFELD, E. H., Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 120; sowie: MENZIES, A. W. C. und MILES, F. T., J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1067.

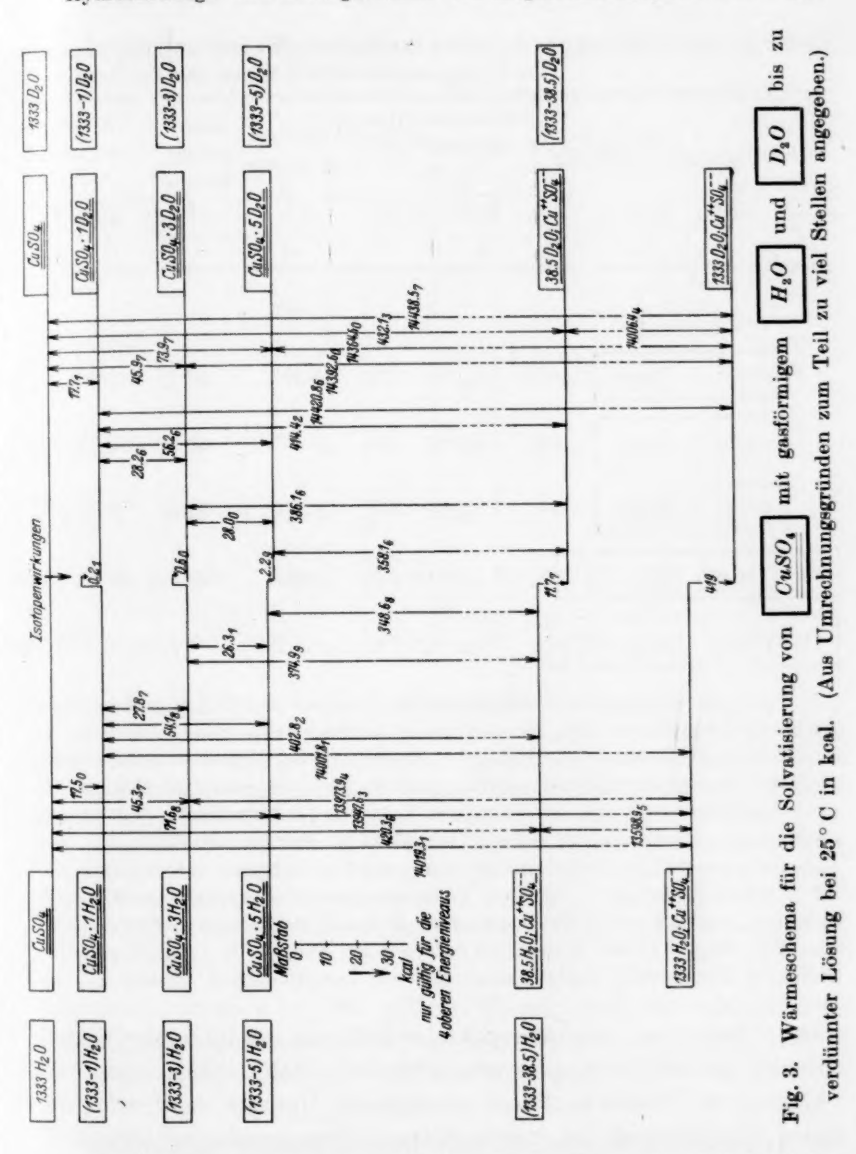


Fig. 3. Wärmeschema für die Solvatisierung von $CuSO_4$ mit gasförmigem H_2O und D_2O bis zu verdünnter Lösung bei 25° C in kcal. (Aus Umrechnungsgründen zum Teil zu viel Stellen angegeben.)

Wird mit den Wassermolekülen eine stufenweise Hydratation des Kupfersulfats vorgenommen, so kann man gewissermaßen das Salz als Lösungsmittel auffassen, in welchem erst die zur Aufnahme der neu hinzukommenden Hydratwassermoleküle notwendigen Lücken geschaffen werden müssen. Die hierzu notwendige „Lückenbildungs-

Tabelle 3. Abschätzung der Anhaftwärmen Ion–Wasser und ihrer Isotopen-
(Die in kcal angegebenen Wärmen sind aus Umrechnungs-

Hydratstufe	Intermediäre Hydratbildungswärme ΔH		Gitterenergie E	Dehnungsenergie ΔE	Verdampfungswärme $n \cdot \Lambda$	
	H_2O	D_2O			H_2O	D_2O
1	2	3	4	5	6	7
$CuSO_4$			612			
$CuSO_4$ · 1 Wasser	$7{\cdot}0_0$	$6{\cdot}9_0$	568	44	10·50	10·81
$CuSO_4$ · 3 Wasser	$6{\cdot}8_6$	$6{\cdot}6_3$	517	51	21·00	21·62
$CuSO_4$ · 5 Wasser	$5{\cdot}3_2$	$6{\cdot}3_8$	466	51	21·00	21·62
38·5 Wasser; Cu^{2+}, SO_4^{2-}	$-3{\cdot}1_3$	$-4{\cdot}1_1$	245	221	351·75	362·12
1333 Wasser; Cu^{2+}, SO_4^{2-}	$0{\cdot}6_1$	$0{\cdot}4_1$	76	169	14002·67	14418·66

Spalte 1: Die einzelnen Salzhydratstufen. Spalte 2 und 3: Die intermediären Hydratbildungswärmen ΔH, die abgegeben werden, wenn man 1 Mol Salz der betreffenden Hydratstufe durch Zugabe von flüssigem Wasser aus der vorhergehenden Hydratstufe entstehen läßt. Spalte 4: Die integralen Gitterenergien E, die aufzuwenden sind, um ein bis auf das Volumen der betreffenden Hydratstufe vorgedehntes Anhydridgitter bis ins Unendliche zu dehnen. Spalte 5: Die Dehnungsenergien ΔE, die aufzuwenden sind, um 1 Mol Anhydrid vom Volumen der betreffenden Hydratstufe aus dem Volumenzustand der vorhergehenden Stufe zu bilden. Spalte 6 und 7: Die Verdampfungswärmen $n \cdot \Lambda^{H_2O}$ und $n \cdot \Lambda^{D_2O}$ von H_2O bzw. D_2O für so viel Mol Wasser, als aufzuwenden sind, um je 1 Mol Salz der betreffenden Hydratstufe durch Anlagerung von dampfförmigem Wasser aus der

wärme" kann man abschätzen aus der Differenz der integralen Gitterenergien gedehnter Kupfersulfatanhydridkristalle, denen man das Volumen der jeweils in Frage kommenden Hydrate zuschreibt. Zu dieser Abschätzung der intermediären Gitterenergie ΔE bei 25° C wurde der Einfachheit halber die Formel $E = 2180/\sqrt[3]{V_{\text{Mol}}}$ kcal für die Gitterenergie des $NaCl$-Gittertyps für zweiwertige Ionen bei 0°K angenommen.

Die oben erwähnte Anhaftwärme A_1 ergibt sich nunmehr aus der aufzuwendenden Dehnungsenergie ΔE, der aufzuwendenden Ver-

wirkungen bei der stufenweisen Hydratation von Kupfersulfat bei 25° C.
gründen zum Teil mit zu viel Stellen eingetragen.)

	$\Delta H + n \cdot \Lambda$		Anhaftwärme $\Delta A_1 = \Delta E + \Delta H + n \cdot \Lambda$		Anhaftwärme / 1 Mol Wasser		Isotopenwirkung $\frac{A_{1D} - A_{1H}}{1 \text{ Mol Wasser}}$
D_2O	H_2O	D_2O	H_2O	D_2O	H_2O	D_2O	
7	8	9	10	11	12	13	14
10·81	$17{\cdot}5_0$	$17{\cdot}7_1$	$61{\cdot}5_0$	$61{\cdot}7_1$	$61{\cdot}5_0$	$61{\cdot}7_1$	$0{\cdot}2_1$
21·62	$27{\cdot}8_6$	$28{\cdot}2_5$	$78{\cdot}8_6$	$79{\cdot}2_5$	$39{\cdot}4_3$	$39{\cdot}6_3$	$0{\cdot}2_0$
21·62	$26{\cdot}3_2$	$28{\cdot}0_0$	$77{\cdot}3_2$	$79{\cdot}0_0$	$38{\cdot}6_6$	$39{\cdot}5_0$	$0{\cdot}8_4$
62·12	$348{\cdot}6_2$	$358{\cdot}0_1$	$569{\cdot}6_2$	$579{\cdot}0_1$	$14{\cdot}8_0$	$15{\cdot}0_4$	$0{\cdot}2_4$
18·66	$14003{\cdot}2_8$	$14419{\cdot}0_7$	$14172{\cdot}2_8$	$14588{\cdot}0_7$	$10{\cdot}6_3$	$10{\cdot}9_4$	$0{\cdot}3_1$

vorhergehenden Stufe zu erzeugen. Spalte 8 und 9: Diejenigen Wärmemengen, welche in dem oben erörterten Gedankenversuch abgegeben werden, wenn man je 1 Mol Salz der betreffenden Hydratstufe, ausgehend von dampfförmigem Wasser, aus der nächst niederen Hydratstufe erzeugt. Spalte 10 und 11: Die aus Formel (1) und (2) berechneten Anhaftwärmen A^{H_2O} und A^{D_2O}, die abgegeben werden, wenn man 1 Mol der betreffenden Hydratstufe durch Anlagern von dampfförmigem Wasser an die vorhergehende Stufe bildet, in der aber bereits die notwendigen Lücken vorgebildet gedacht sind. Spalte 12 und 13: Die entsprechenden Anhaftwärmen, auf je 1 Mol angelagertes Wasser bezogen. Spalte 14: Die hierzu gehörige Isotopenwirkung.

dampfungswärme $n \cdot \Lambda$ für n Mole Wasser und der abgegebenen Bruttohydratbildungswärme H wie folgt:

$$1.\quad A_{1\,H_2O} = \Delta E + n \cdot \Lambda_{H_2O} + H^{H_2O}.$$
$$2.\quad A_{1\,D_2O} = \Delta E + n \cdot \Lambda_{D_2O} + H^{D_2O}.$$

Die hierbei vorkommenden verschiedenen Wärmeenergien der einzelnen Hydratstufen für H_2O und D_2O sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Rein formal wurden auch die gesättigten Lösungen des Kupfersulfats in leichtem und in schwerem Wasser sowie die Lösungen der Konzentration 0·075 Mol Salz/100 Mol gesamtes Wasser in leichtem und schwerem Wasser in dieser Weise aufgefaßt.

Wie aus Spalte 12 und 13 hervorgeht, ist das erste Wassermolekül in dem festen Kupfersulfat besonders stark gebunden, während die vier folgenden Wassermoleküle der entsprechenden Hydrate nur halb so fest gebunden sind[1]). Wie verständlich, kommen in der Anhaftwärme des ersten Wassermoleküls im wesentlichen reine Kräfte Wasser—Ion zum Ausdruck, während in den Anhaftwärmen aller folgenden Wassermoleküle immer mehr auch Kräfte Wasser—Wasser mit enthalten sind. Geht man vom Pentahydrat zur gesättigten Lösung über, so fällt demzufolge die Anhaftwärme für je 1 Mol Wasser nochmals auf weniger als die Hälfte ab, um schließlich in verdünnten Lösungen in die für reine Kräfte Wasser—Wasser kennzeichnende Kondensationswärme überzugehen.

In allen Stufen besagt die Isotopenwirkung der Anhaftwärme, daß das schwere Wassermolekül fester an die Kupfersulfationen gebunden ist. Aus den in Spalte 14 stehenden Einzelwerten der Isotopenwirkungen können jedoch hinsichtlich der Abstufung keine weiteren Schlüsse gezogen werden, da sie durch mehrfache Differenzbildung erhalten wurden; allerdings gehen etwaige Fehler in der Abschätzung der Gitterenergie hier nicht ein. Der Mittelwert der Isotopenwirkung der Anhaftwärme für die fünf ersten angelagerten Wassermoleküle ergibt sich zu 0·46 kcal je 1 Mol Wasser. Er geht, über den Wert für die konzentrierte Lösung, bis zu dem Betrag 0·30 kcal für höhere Verdünnung über, d. h., während die Anhaftwärme A anfangs hauptsächlich durch Kräfte Ion—Wasser bedingt ist, überwiegen mit steigender Verdünnung die Kräfte Wasser—Wasser, so daß schließlich die Isotopenwirkung der Verdampfungswärme von leichtem und schwerem Wasser übrig bleibt.

---

[1]) Damit steht auch die weiße Farbe des Monohydrats in Einklang. Hier sind die Versuche von R. DUBRISAY und J. LEFOL (C. R. Acad. Sci. Paris **203** (1936) 248) bemerkenswert, aus denen hervorgeht, daß Kupfersulfatpentahydrat in Anwesenheit von P_2O_5 zu Monohydrat entwässert wird. Da aber bei dem gleichzeitigen Vorhandensein zweier Phasen immer der Dampfdruck derjenigen Phase mit dem höheren Druck herrscht, so geht daraus hervor, daß der Dampfdruck des hydratisierten P_2O_5 höher als der von Monohydrat ist. Diese Tatsache führt zu dem Schluß, daß man Kupfersulfatanhydrid mit Erfolg als Entwässerungsmittel anwenden kann, sofern man nur dafür Sorge trägt, daß durch die Wasseraufnahme die Zusammensetzung des Kupfersulfats noch unterhalb derjenigen des Monohydrats bleibt.

2. Abschätzung der Anhaftwärme beim Lösen in einer großen Wassermenge.

Um den Bruttowert der Lösungswärme L, die beim Lösen von Kupfersulfatanhydrid in den beiden Wasserarten auftritt, in theoretisch einfacher zu deutende Größen zu zerlegen, kann man sich das Kupfersulfat in seine Ionen dissoziiert vorstellen. Wie oben wurde für den zugehörigen Energieaufwand der Gitterenergie der Wert $E = 612$ kcal eingesetzt. Ferner müssen in den beiden Wasserarten erst die zur Aufnahme von je 1 Mol Cu^{2+}-Ionen und SO_4^{2-}-Ionen notwendigen Lücken gebildet werden. Die hierfür aufzuwendende Lückenbildungswärme ergibt sich aus dem Produkt der Gesamtoberfläche der beiden Ionen in der Lösung und aus der, je 1 cm² neu zu bildender Wasseroberfläche, aufzuwendenden Oberflächenwärme.

Für eine rohe Abschätzung des von den Ionen eines Salzes in der Lösung tatsächlich eingenommenen Volumens und damit ihrer Oberfläche kann man von dem Molvolumen des entsprechenden festen Salzes ausgehen. So wurde im vorliegenden Falle die Oberfläche der beiden Ionen näherungsweise auf Grund des bekannten Molvolumens von 45 cm³ für festes Kupfersulfat[1]) abgeschätzt, indem man dem zweifellos kleineren Cu^{2+}-Ion etwa das Molvolumen des flüssigen Wassers und somit auch dessen Oberfläche, und dem SO_4^{2-}-Ion die rund 1·5fache Oberfläche von 1 Mol Wasser zuschrieb.

Weiterhin benötigt man noch ein Maß für die auf eine bestimmte Wasseroberfläche bezogene Wärme, die bei der Bildung der genannten Lücken in flüssigem Wasser aufzuwenden ist. Die makroskopische Oberflächenwärme dürfte hierfür weniger in Betracht kommen, da bei ihr mit einer Parallelrichtung nebeneinanderliegender Wasserdipole zu rechnen ist, während dies bei den molekularen Lücken, bevor das jeweilige Ion hineinkommt, nicht der Fall sein dürfte. Eher scheint die molare Verdampfungswärme von Wasser als Maß für die Lückenbildungswärme verwendet werden zu können, die sich auf die Oberfläche der Lücken für N getrennte Wassermoleküle bezieht, denn bei der Verdampfung von N Molekülen Wasser entsteht gewissermaßen eine gleich große freie konvexe Oberfläche, wie sie bei der Bildung der konkaven Oberflächen der Lücken für N Moleküle Wasser auftritt.

---

1) Gegen die Benutzung des Molvolumens des festen Salzes als Maß für das Eigenvolumen der Ionen in Lösung lassen sich allerdings wegen des veränderten Kraftfelds um das Ion Bedenken erheben. Das zeigt sich schon in der Abhängigkeit

Tabelle 4. Abschätzung der Anhaftwärmen A_2 Ion—Wasser und ihrer Isotopenwirkungen bei dem Lösungsvorgang von Kupfersulfat in H_2O und D_2O bei 25° C.

Konzentration	Gitterenergie E	Lückenbildungswärme l		Lösungswärme L_m		Anhaftwärme A		Anhaftwärme A / 2·5		Isotopenwirkung $(A^{D_2O} - A^{H_2O})$ / 2·5
		H_2O	D_2O	H_2O	D_2O	H_2O	D_2O	H_2O	D_2O	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	612	26·26	27·04							
Gesättigte Lösung	612	26·26	27·04	$15{\cdot}9_1$	15·67	$654{\cdot}1_7$	654·71	$261{\cdot}6_7$	$261{\cdot}8_8$	$0{\cdot}2_1$
0·075 Mol Salz / 100 Mol gesamtes Wasser . .	612	26·26	27·04	$16{\cdot}6_5$	$16{\cdot}2_1$	$654{\cdot}9_1$	$655{\cdot}2_5$	$261{\cdot}9_6$	$262{\cdot}1_0$	$0{\cdot}1_4$
Verdünnte Lösung	612	26·26	27·04	$17{\cdot}5_3$	$17{\cdot}0_8$	$655{\cdot}7_8$	$656{\cdot}1_2$	$262{\cdot}3_1$	$262{\cdot}4_5$	$0{\cdot}1_4$

Spalte 1: Die jeweilige Konzentration in Mol Salzanhydrid/je 100 Mol gesamtes Wasser. Spalte 2: Die Gitterenergie E vom Kupfersulfatanhydrid, nach obigen Annahmen abgeschätzt. Spalte 3 und 4: Die Lückenbildungswärmen l in leichtem und schwerem Wasser für je N Cu^{2+}-Ionen und SO_4^{2-}-Ionen. Spalte 5 und 6: Die Lösungswärmen L in leichtem und schwerem Wasser, die abgegeben werden, wenn man je 1 Mol Kupfersulfatanhydrid zu der betreffenden Konzentration löst. Spalte 7 und 8: Die sich aus Formel (3) und (4) ergebenden Anhaftwärmen A_2 in leichtem und schwerem Wasser, bezogen auf die Gesamtoberfläche der beiden Ionen. Spalte 9 und 10: Die gleichen Anhaftwärmen, bezogen auf die Anhaftfläche von 1 Mol $= N$ Molekeln Wasser. Spalte 11: Die zu 10 und 9 gehörige Isotopenwirkung.

Die oben gewünschte Anhaftwärme A_2 (Tabelle 4) hängt mit der Gitterenergie E, der Lückenbildungswärme l und der Lösungswärme L wie folgt zusammen:

$$3. \quad A_2^{H_2O} = E + l^{H_2O} + L^{H_2O}$$

$$4. \quad A_2^{D_2O} = E + l^{D_2O} + L^{D_2O}.$$

Auch bei dieser Abschätzung ergibt sich im D_2O-System die größere Anhaftwärme.

Die nach Tabelle 4 berechneten Anhaftwärmen A_2 seien mit denen A_1 der Tabelle 3 verglichen. Verhältnismäßig reine Kräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, bei denen also keine wesentlichen Kräfte zwischen gleichartigen Teilchen Ion – Ion oder Wasser – Wasser vorkommen, treten in den Grenzfällen der ersten (Tabelle 3, Monohydrat) und der vollständigen Hydratation (Tabelle 4, letzte Zeile) in Erscheinung. Die erstere Anhaftwärme A_1, bei der Bildung des festen Monohydrats, ist im wesentlichen ein Maß für die Kräfte zwischen 1 Mol Wasser und den umgebenden Cu^{2+}- und SO_4^{2-}-Ionen, während die letztere Anhaftwärme, A_2, ein Maß für die auf die qualitativ gleichartige Oberfläche bezogenen Kräfte zwischen einem Ion und dem umgebenden Wasser ist. A_2 beträgt für die Konzentration $c = 0$ und auf ein Ion bezogen 330 kcal (Tabelle 4, Spalte 7 und 8), ist also mehr als fünfmal so groß wie die auf N Wassermoleküle bezogene Anhaft-

---

des Molvolumens eines Salzes vom Gittertypus. Als Beispiel diene der Verlauf des Molvolumens der Alkalihalogenide beim Übergang vom $NaCl$- zum $CsCl$-Gitter (siehe: HENGLEIN, F. A., Z. Elektrochem. **30** (1924) 8). Dagegen scheint ein anderer Weg geringeren diesbezüglichen Bedenken zu begegnen: Bekanntlich hat NERNST für hohe Salzkonzentrationen ein sogenanntes ideal konzentriertes Verhalten festgestellt, das man am einfachsten durch eine Konzentrationsunabhängigkeit der partiellen molaren Entropien kennzeichnen kann. Beachtet man weiterhin in gleicher Richtung liegende Befunde [LANGE, E. und DÜRR, F., Z. physik. Chem. **121** (1926) 374 (Tabelle 7, Spalte 5 und 7), sowie: LANGE, E. und SCHWARTZ, E., Z. physik. Chem. **133** (1928) 146 (Tabelle 5, Spalte 5 und 7)], die gleichbedeutend damit sind, daß in konzentrierten $LiCl$- und $LiBr$-Lösungen die partiellen molaren Wärmen weitgehend konzentrationsunabhängig sind, so liegt die Deutung durch eine Art Sättigungszustand der Wassermoleküle in diesen hohen Konzentrationen in Form einer weitgehenden Ausrichtung der Wasserdipole zwischen den Ionen nahe. Dann erscheint aber wenig Möglichkeit für weitere Elektrostriktionsvorgänge beim Einbringen zusätzlicher Salzionen gegeben zu sein. Trifft aber dieses Bild zu, dann liegt die Vermutung nahe, daß auch die partiellen Molvolumina von Salz und Wasser in diesem Bereich sich nur noch wenig mit der Konzentration verändern und zugleich ein Maß für das wahre Ionenvolumen in diesem Bereich darstellen sollten.

wärme $A_1 = 62$ kcal. Die Ursache liegt wohl darin, daß in A_2 ein rein elektrostatischer Anteil enthalten ist, der sich in gleicher Größenordnung nach der BORNschen Formel für die Ionenhydratation abgeschätzt ergibt. Eine ähnliche Abschätzung des rein elektrostatischen Anteils für die Einlagerung eines H_2O-Dipols in ein Ionengitter sei hier nicht versucht. Sehr wahrscheinlich ist in A_1 und A_2 auch ein VAN DER WAALSscher Anteil enthalten.

Die zu A_1 und A_2 gehörenden, auf je 1 Mol Wasser bezogenen Isotopenwirkungen sind dem Vorzeichen und der Größenordnung nach gleich. Stets wird hiernach beim Anlagern von D_2O an Ionen mehr Wärme entwickelt; eine vollkommene Gleichheit von A_1 und A_2 ist auch nicht zu erwarten. Schon wenn man vermutet, daß D_2O stärker polymerisiert ist und hier bei der Ionenhydratation eine entsprechend stärkere Depolymerisation eintritt, würde in der Anlagerungswärme A_2 und der zugehörigen Isotopenwirkung ein negativer Wärmebetrag für eine etwaige Depolymerisationswärme enthalten sein, der in A_1 nicht vorkommt. Eine deutliche Abstufung der Isotopenwirkungen mit steigender Ionensolvatation ist aber, im Gegensatz zur allmählichen Abnahme der Absolutbeträge, nicht erkennbar.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik für überlassene Apparate.

Erlangen, Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität.

2. Juli 1937.

Kritische Neuberechnung einiger Wärmetönungen.

Von

W. A. Roth und A. Bertram.

(Eingegangen am 9. 6. 37.)

Mit den neuen, fast direkt gefundenen Bildungswärmen für die drei Silberhaloide werden einige Wärmetönungen neu berechnet. Ausführlich wird die Bildungswärme von (*HCl*) diskutiert. Die früher als der wahrscheinlichste Wert angegebene Zahl $+21{\cdot}89$ kcal wird durch eine neue Berechnung gestützt.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hatten wir[1]) die Bildungswärmen (B.-W.) von *AgCl*, *AgBr*, *AgJ* aus den Elementen durch direkte oder fast direkte Synthese im Calorimeter neu bestimmt. Wir glauben nach gewissenhafter Prüfung der Zahlen, daß die Ergebnisse auf $2^0/_{00}$ genau sind; bei etwa 18° und konstantem Druck:

$$[Ag] + {}^1/_2\,(Cl_2) = [AgCl] + 30{\cdot}1_3 \pm 0{\cdot}0_5 \text{ kcal}$$
$$dQ/dt = -0{\cdot}0024 \text{ kcal/Grad}$$
$$[Ag] + Br = [AgBr] + 23{\cdot}7_0 \pm 0{\cdot}0_6$$
$$dQ/dt = -0{\cdot}0009 \text{ kcal/Grad}$$
$$[Ag] + [J] = [AgJ]_{\text{hexag.}} + 15{\cdot}3_4 \pm 0{\cdot}0_3 \text{ kcal}$$
$$dQ/dt = -0{\cdot}0003 \text{ kcal/Grad}$$

Bichowski und Rossini[2]) (B.-R.) geben für die gleichen Bedingungen $+30{\cdot}30$, $+23{\cdot}81$, $+14{\cdot}94$ kcal an. Wir wollen unsere Werte benutzen, um einige Wärmetönungen neu zu berechnen.

1. Ionisationswärme von $[Ag]$[3]): $-25{\cdot}5_2$ kcal bei etwa 20° (B.-R. $-25{\cdot}2$ kcal bei 18°).

2. Ionisationswärme von $[J]$: $15{\cdot}34 + 25{\cdot}5_2 - 26{\cdot}7_1$[4]) $= 14{\cdot}1_5$ kcal bei 20° (B.-R. $+13{\cdot}3_7$ bei 18°).

3. Bildungswärme von (HCl)[5]).

Hier steht dem fast identischen Wertepaar v. Wartenberg-Hanisch: $+21{\cdot}90 \pm 0{\cdot}01$ kcal bei etwa 24° und Roth-Richter: $+21{\cdot}87 \pm 0{\cdot}02$ kcal bei etwa 21°, das mit seinen Fehlergrenzen über-

---

[1]) Bertram, A. und Roth, W. A., Z. physik. Chem. (A) 178 (1937) 227.
[2]) Bichowski, F. R. und Rossini, F. D., The Thermochemistry of the chemical Substances. New York 1936.
[3]) Roth, W. A. und Büchner, A., Z. Elektrochem. 40 (1934) 89.
[4]) $Ag^+ + J^- = [AgJ]$ nach Lange und Shibata, vgl. Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, 2. Erg.-Bd., 5. Aufl.
[5]) Vgl. Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, 3. Erg.-Bd., 5. Aufl.

einander greift, der auffallend hohe Wert von ROSSINI: 22·06₃ ±0·012 kcal bei 25° gegenüber.

v. WARTENBERG-HANISCH setzten große Mengen um und wogen das verbrauchte Chlor, ROTH-RICHTER setzten kleine Mengen um und titrierten die entstandene Chlorwasserstoffsäure, ROSSINI setzte große Mengen um und wog das mit Hilfe von festem $NaOH$ absorbierte HCl-Gas. ROSSINIS Wert ist höher als der von THOMSEN angegebene (bei etwa 19° +22·00 kcal). Eine Neuberechnung führt zu etwas kleineren Zahlen, je nachdem, wie man den Titer der von THOMSEN zur Bestimmung der HCl-Menge gebrauchten Barytlösung berechnet: $21·96_5$ oder 21·99 ±0·03 kcal. ROSSINI stützt seinen hohen Wert durch zwei thermodynamische Berechnungen, die 22·026 ±0·033 und 22·040 ±0·040 kcal bei 25° ergaben. Brieflich teilte Herr ROSSINI dem einen von uns mit, daß er aus dem DEACON-Gleichgewicht und der ganz genau bekannten B.-W. von (H_2O) einen ganz ähnlichen Wert abgeleitet habe. Sind Gleichgewichtsmessungen an Gasen bei hoher Temperatur wirklich so genau durchzuführen, daß man mit ihrer Hilfe zwischen zwei Präzisionsmessungen bei Zimmertemperatur entscheiden kann? Wir möchten das nach unseren Erfahrungen mit $[FeO]$ und $[Al_4C_3]$[1]) bezweifeln. Damit ist nichts gegen die Thermodynamik ausgesagt, nur die Genauigkeit der experimentellen Unterlagen kritisch beurteilt.

Geeigneter als die Reaktionsisochore ist der GIBBS-HELMHOLTZsche Satz, vorausgesetzt, daß die Elektroden der benutzten Kette streng reversibel und ohne Nebenreaktionen arbeiten und womöglich kein Flüssigkeitspotential vorhanden ist.

Jede Kette mit Chlorelektroden lehnen wir nach wie vor für genaue Rechnungen ab. ROSSINIS Hauptgewährsmann GERKE[2]) maß unter anderem die Kette (Cl_2) 1 Atm. an Pt 1 norm. HCl, mit Chlor gesättigt 1 norm. HCl chlorfrei $AgCl$ Ag. Der aus diesen Messungen abgeleitete Wert von ΔF ist notwendig unsicher, da auf der Chlorseite Cl_3^--Ionen vorhanden sind, auf der Ag-Seite nicht, also ein Zwischenpotential auftritt, ferner die Cl^--Konzentrationen am Berührungspunkt verschieden sind. Also sind alle aus E und dE/dt dieser Kette gezogenen zahlenmäßigen Folgerungen über die B.-W. von (HCl) hinfällig.

---

[1]) ROTH, W. A., Z. Elektrochem. **41** (1935) 113. [2]) GERKE, R. H., J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 1684.

Sehr zuverlässig sind die Messungen von GERKE, die sich auf Ketten ohne Chlorelektroden beziehen. Und diese Messungen wollen wir ausführlich berücksichtigen. In der Kette $Ag \mid AgCl \mid HCl_{aq} \mid H_2$ 1 Atm. *Pt* ist die stromliefernde Reaktion

$$2\,[AgCl] + (H_2) = 2\,[Ag] + 2\,HCl, \text{aq}.$$

Benutzt man den von uns durch direkte Synthese gefundenen Wert für die B.-W. von *AgCl* (30·13) statt des von ROSSINI nach GIBBS-HELMHOLTZ berechneten (30·30), so wird die B.-W. von (*HCl*) um 0·17 kcal kleiner, nämlich statt 22·058 ±0·050 kcal

+21·89 ± 0·07 kcal.

Das Resultat stützt also nicht ROSSINIS hohen Wert, sondern das niedrigere, deutsche Wertepaar. Die drei Werte

+ 21·90 ±0·01, 21·87 ±0·02, 21·89 ±0·07

überdecken sich. Das Mittel **+21·89 ± 0·03 kcal** halten wir nunmehr für ganz sichergestellt (20° bis 25°). dQ/dt ist nach ROSSINI nur −0·4 cal pro Grad. Einwände gegen das deutsche Wertepaar sind uns nicht bekannt geworden, während ROTH-RICHTER[1]) zwei Möglichkeiten angedeutet haben, die ROSSINIS Wert erhöht haben könnten: 1. Schwache Verunreinigung des Chlors durch Sauerstoff, weil das Gas auf dem Wege zum Calorimeter drei Schliffe mit syrupöser Phosphorsäure passierte, 2. Entweichen von ein wenig (H_2O) aus dem Absorptionsgefäß, das mit Askarit (festem *NaOH* auf Asbest) gefüllt war. Bei der Reaktion $[NaOH] + (HCl) = [NaCl] + H_2O$ wurden pro Versuch durchschnittlich 6 kcal entwickelt. Ob das Gefäß gekühlt war, ob ein Rohr mit P_2O_5 dahintergeschaltet war, wurde nicht angegeben. Ob diese möglichen Fehlerquellen nachgeprüft worden sind, geht aus der uns zugänglichen Literatur nicht hervor. Wir halten die zweite Fehlerquelle für die gefährlichere. Auffällig ist, daß bei neueren Versuchen im Bureau of Standards[2]) hinter den Askarit Trockenmittel geschaltet werden, „um Verluste an Wasserdampf, der aus dem Askarit entweicht, zu vermeiden". Dabei sind bei den Versuchen von JESSUP (Absorption von (CO_2)) im Mittel nur 2 kcal pro Versuch entwickelt worden, bei ROSSINI 6!

4. B.-W. von [*HgCl*]. Aus den Messungen von BRÖNSTED[3]) und GERKE (a. a. O.) an den Ketten *Ag AgCl MeCl*, aq *HgCl Hg*

[1]) ROTH, W. A. und RICHTER, H., Z. physik. Chem. (A) **70** (1934) 126. [2]) JESSUP, R. S., Bur. Stand. J. Res. **18** (1937) 117. [3]) BRÖNSTED, N., Z. physik. Chem. **50** (1937) 581, 1904.

folgt für 23·5° und 19·85° übereinstimmend, daß die B.-W. von $[HgCl]$ um 1·28 kcal größer ist als die von $[AgCl]$. Also mit unserem Wert für $[AgCl]$: $Hg + {}^1/_2(Cl_2) = [HgCl] + 31{\cdot}41$ kcal (B.-R. $+31{\cdot}57_5$). Unser neuer Wert ist nur 0·1 kcal höher als die beiden besten, durch indirekte Calorimetrie gefundenen von NERNST und VARET.

5. B.-W. von (HJ) nach GÜNTHER und WEKUA[3]), die ihr Calorimeter mit Chlorknallgas eichten und (HJ) mit (Cl_2), beides bei vermindertem Druck, zersetzten. Setzt man die Bildungswärme von (HCl) nicht gleich 22·00, sondern gleich 21·89, so folgt: ${}^1/_2\,(H_2) + [J] = (HJ)$ $-5{\cdot}95 \pm 0{\cdot}04$ kcal bei etwa 20° und konstantem Volumen, $-6{\cdot}2_4$ $\pm 0{\cdot}04$ kcal bei konstantem Druck (B.-R.: $-5{\cdot}91$).

6. B.-W. von (Cl_2O) nach GÜNTHER und WEKUA[1]): Zersetzung unter vermindertem Druck, Eichung mit Chlorknallgas. $(Cl_2) + {}^1/_2\,(O_2)$ $= (Cl_2O) - 24{\cdot}9_6 \pm 0{\cdot}06$ kcal bei etwa 20° und konstantem Volumen, $-24{\cdot}6_7 \pm 0{\cdot}06$ kcal bei konstantem Druck (B.-R.: $-18{\cdot}25$). Wir halten GÜNTHER und WEKUAS Versuche für sicherer als die von WALLACE und GOODEVE[2]), die mit vielen Teilexplosionen arbeiteten.

7. Die B.-W. von (HBr) ist aus THOMSENS Daten nur recht indirekt abzuleiten. Als wahrscheinlichster Wert resultiert: ${}^1/_2\,(H_2)$ $+ Br = (HBr) + 8{\cdot}4_6$ bei etwa 18° und konstantem Druck (B.-R.: $+8{\cdot}65$). Der Wert soll direkter aus den beiden Reaktionen: HBr, aq $+ {}^1/_2(Cl_2) = HBr$, aq, HCl, aq $+ Br$ gel., HBr, aq, HCl, aq $+ Br$ und den gut bekannten Lösungswärmen von (HCl) und (HBr)[3]) abgeleitet werden.

8. B.-W. von $[PbCl_2]$. GERKE gibt a. a. O. für $[Pb] + [2\,AgCl]$ $= 2[Ag] + [PbCl_2] + 25{\cdot}17$, für $[Pb] + 2[HgCl] = 2\,Hg + [PbCl_2] + 22{\cdot}72$ kcal an. Aus der ersten Gleichung folgt für die B.-W. von $[PbCl_2]$ $+85{\cdot}4_3$, aus der zweiten $+85{\cdot}5_4$, im Mittel $+85{\cdot}5$ kcal (B.-R.: 85·71), entsprechend dem besten indirekt calorimetrisch gefundenen Wert von BRAUNE und KOREF, während die Zahlen von BERTHELOT und THOMSEN um mehrere kcal tiefer liegen.

9. B.-W. von $[PbJ_2]$. Nach GERKE gilt: $Pb + 2\,AgJ = 2\,Ag$ $+ PbJ_2 + 12{\cdot}23_1$ kcal, woraus mit unserem Wert für AgJ als B.-W. von $PbJ_2 + 42{\cdot}9_1$ kcal folgen (B.-R.: 41·77, BRAUNE-KOREF indirekt calorimetrisch $+41{\cdot}85$, GERKE 41·86 kcal).

---

1) GÜNTHER und WEKUA, K., Z. physik. Chem. **154** (1934) 193. 2) WALLACE, J. J. und GOODEVE, C. F., Trans. Faraday Soc. **27** (1931) 648. 3) ROTH, W. A. und BERTRAM, A., Z. Elektrochem. **43** (1937) 376.

Zu 8 und 9 ist zu bemerken, daß GERKE mit Bleiamalgam gemessen hat, für die Amalgamierungswärmen von Blei aber etwas schwankende Werte findet; also die Schlußfolgerungen nicht so sicher sind wie bei *AgCl* und *HgCl*. Ähnliches gilt für die Kette *Tl*-Amalgam | *AgCl* | *Ag*. Aus seiner Kette folgen für die B.-W. von $TlCl + 48{\cdot}43$ kcal, während die indirekte Calorimetrie ROTH und MEICHSNER $+49{\cdot}2_5 \pm 0{\cdot}10$ kcal ergab. Hier müßten neue Versuche entscheiden, wozu bemerkt sei, daß thermochemische Messungen an Thallium recht schwierig sind[1]). In unserem Institut haben wir mit *Tl*-Amalgam keine guten Erfahrungen gemacht.

Wenn unsere Werte für die B.-W. von *AgCl*, *AgBr*, *AgJ* allgemein angenommen werden, müssen noch viele Angaben über die B.-W. von Halogensalzen der Metalle, die nach GIBBS-HELMHOLTZ abgeleitet sind, umgerechnet werden.

[1]) Vgl.: ROTH, W. A. und MEICHSNER, A., Z. Elektrochem. **38** (1932) 87; **40** (1934) 19.

Braunschweig, 3. Juni 1937.

Bernsteinsäure als sekundäre Eichsubstanz für Verbrennungsbomben.

Von

W. A. Roth und G. Becker.

(Eingegangen am 9. 6. 37.)

Bernsteinsäure (von Merck und von Schering-Kahlbaum) wird auf ihre Eignung als sekundäre Eichsubstanz für Verbrennungsbomben untersucht (Bestimmung der Verbrennungswärme und des Titers bei verschiedener Behandlung). 1 g ganz trockener Säure (reduziert auf den luftleeren Raum) hat bei isothermer Verbrennung bei 20° und konstantem Volumen eine Verbrennungswärme von $3025{\cdot}_7$ cal_{15}. Bernsteinsäure ist eine bequeme und zuverlässige sekundäre Eichsubstanz.

Einleitung.

Die ständige Internationale Kommission für Thermochemie hatte vor Jahren beschlossen, neben der primären, an elektrische Eichungen angeschlossenen Eichsubstanz Benzoesäure eine zweite (sekundäre) Eichsubstanz einzuführen. Als solche nahm man anfangs Salicylsäure in Aussicht, doch differierten aus nicht ganz aufgeklärten Gründen die von verschiedenen Forschern gefundenen Werte der Verbrennungswärme (Verbr.-W.) stärker, als für eine Eichsubstanz tragbar war. Man schlug dann Bernsteinsäure oder Adipinsäure vor. Bernsteinsäure als die leichter zugängliche und wohlfeilere Substanz wurde zuerst genau untersucht. Neben der Präzisionsarbeit von Keffler[1]) und der Untersuchung von Beckers[2]) liegen aus neuerer Zeit einige Zahlen von Verkade und seinen Mitarbeitern[3]) vor, aus denen hervorging, daß Bernsteinsäure alle für eine Eichsubstanz erforderlichen Eigenschaften besitzt.

Wir erhielten den Auftrag, die Bernsteinsäure erneut auf ihre Eignung zu prüfen. Da unsere Untersuchungen das gleiche Resultat ergaben und die von uns gefundene Verbr.-W. mit Kefflers Wert

[1]) Keffler, L. P. J., J. physic. Chem. **38** (1934) 717. [2]) Beckers, M., Bull. Soc. chim. Belgique **40** (1931) 518. [3]) Verkade, P. E., Hartman, H. und Coops, J., Proc. Acad. Amsterdam **27** (1924) 859.

bis auf wenige Zehntel pro mille identisch war, wurde Bernsteinsäure auf der Kommissionssitzung in Luzern (August 1936) als sekundäre Eichsubstanz angenommen. Da noch an anderer Stelle Untersuchungen im Gange sind, wurde der Wert für die Verbr.-W. zunächst vorläufig festgesetzt (3025·$_5$ cal$_{15}$ pro Gramm, in vacuo bei isothermer Verbrennung bei 20° und konstantem Volumen).

Im folgenden geben wir eine Darstellung unserer Arbeitsweise und unserer Resultate. Wegen aller Einzelheiten können wir auf frühere Arbeiten aus unserem Institut verweisen. Da Keffler (a. a. O.) ausführlich über Bernsteinsäure berichtet und unsere Arbeit alles bestätigt, können wir unsere Ausführungen kürzer halten.

Arbeitsweise.

Es wurde durchweg mit einer V_2A-Bombe von 332 cm³ Inhalt und mit 38 Atm. O_2-Druck gearbeitet. Die Luft wurde nicht durch Sauerstoff verdrängt. Ein sorgfältig von uns durchkalibriertes Beckmann-Thermometer von Max Tischer & Co. (Ilmenau) kam zur Verwendung, das die Schätzung von 0·0005° sicher erlaubte. In die Bombe wurde 1 cm³ Wasser einpipettiert. Der Wasserwert wurde laufend mit Benzoesäure vom Bureau of Standards in Washington kontrolliert. Die Versuchstemperatur war etwa 20°; die Temperaturerhöhung betrug 1·6 bis 1·7$_5$° [0·7 bis 0·72 g Benzoesäure, vorsichtig geschmolzen, bzw. 1·45 bis 1·65 g Bernsteinsäure (in Pastillen)]. Die Zündung geschah mit einem wenige Milligramme wiegenden Baumwollfädchen (3·917 cal$_{15}$/mg), das an einen Platindraht geknüpft wurde, dessen V. A. Sekundenverbrauch mit guten Zeigerinstrumenten und Stoppuhr gemessen wurde. Ruß, CO-Bildung, Zurückbleiben von unverbrannter Substanz traten niemals auf. Die Menge der entstandenen Salpetersäure schwankte wenig, sie stieg mit der Temperaturerhöhung fast regelmäßig an. Die „spezifische Gangänderung“, das k der Newtonschen Abkühlungsformel, war von einer vorzüglichen Konstanz (die beste Kontrolle der Messungen!): k war im Mittel von 58 Versuchen 0·00104 pro halbe Minute; die maximale Abweichung vom Mittel war 0·00008, die mittlere Abweichung nur 0·00002, d. h. 2%.

Wasserwert.

Die von Keffler öfter beobachtete und nicht leicht erklärbare Änderung des Wasserwerts mit der Abnahme des Sauerstoffdrucks

in der Stahlflasche trat bei unseren Messungen nicht hervor. Je zwei bis vier Einzelversuche wurden gemittelt.

O_2-Druck in der Stahlflasche	Wasserwert
123 Atm.	2808·7 ± 0·5 cal pro Grad
106 Atm.	2809·1 ± 0·4 cal pro Grad
88 Atm.	2808·6 ± 0·9 cal pro Grad
Mittel:	2808·7 ± 0·4 cal pro Grad

Ein frisch eingesetzter Bleiring bewirkte, daß ein wenig mehr vom Bombenkopf aus dem Calorimeterwasser herausragte und der Wasserwert etwas anstieg.

O_2-Druck in der Stahlflasche	Wasserwert
78 Atm.	2811·6 ± 0·3 cal pro Grad
69 Atm.	2811·6 ± 0·4 cal pro Grad
50 Atm.	2810·4 ± 1·2 cal pro Grad
Mittel:	2811·0 ± 0·3 cal pro Grad

Mit einer neuen Sauerstoffflasche:

111 bis 100 Atm. 2806·9 ± 0·6 cal pro Grad.

Da Eichungen und Versuche mit Bernsteinsäure immer abwechselnd ausgeführt wurden, wurde je nach dem Zeitpunkt mit einem jener drei Mittelwerte gerechnet.

Titration.

Bernsteinsäure hat vor Salicylsäure den Vorteil, daß sie nicht nur calorimetrisch, sondern auch titrimetrisch an die Standardbenzoesäure angeschlossen werden kann, daß man also das Fortschreiten der Trocknung analytisch genau verfolgen kann. Die vorher geschmolzene und genau abgewogene Benzoesäure wurde in wenig reinem Alkohol gelöst, mit wenig Leitfähigkeitswasser ausgefällt und mit *NaOH* titriert. Die Korrektur für den *NaOH*-Verbrauch von Alkohol + Wasser, etwa 1‰ betragend, wurde gesondert bestimmt. Benzoesäure und synthetisch, nach Gewicht hergestellte *HCl*-Lösungen (Einleiten von trockenem *HCl*-Gas in ein halb mit Wasser beschicktes, gewogenes, gut gekühltes und geschlossenes Kölbchen) sind absolut

zuverlässige Substanzen für die alkalimetrische Titration[1]), Oxalsäure, vor allem aber Na_2CO_3 weit überlegen! Mit Bernsteinsäure ist die Einstellung, wegen der Zweibasischkeit, nicht ganz so scharf wie bei *HCl* und Benzoesäure. Aber der mittlere Fehler unserer Titrationen ist nur 0·2‰ und etwa gleich dem unvermeidlichen Fehler bei einer Verbrennung (mindestens 0·0005° Ableseunsicherheit bei 1·5° bis 1·7° Temperaturerhöhung!).

Präparate, Behandlung.

Bernsteinsäure von Merck und Schering-Kahlbaum („pro analysi") war das Ausgangsmaterial, es wurde verschiedenen Trocknungen unterworfen, aus Wasser und aus einem Wasser—Äthylalkohol-Gemisch von der gleichen Verbr.-W. wie die Substanz selbst umkristallisiert und wieder verschieden stark getrocknet. Die Titrationen erlaubten die Umrechnung auf 100%ige Bernsteinsäure. Eine andere Verunreinigung als Wasser war in der Ausgangssubstanz augenscheinlich nicht vorhanden. Unsere umkristallisierten und scharf getrockneten Präparate waren nach der Titration 99·94 bis 100·02%ig. Ihre auf 100% umgerechneten Verbr.-W. zeigen eine Streuung ($\sqrt{\Sigma \Delta^2/n\,(n-1)}$) von nur $0{\cdot}3_7$ cal = 0·12‰, wenn man die Titrationen vernachlässigt, und von $0{\cdot}2_3$ cal = 0·08‰, wenn man nach den Titrationen auf absolut trockene Säure umrechnet.

Die Trocknungsversuche ergaben, daß man reine Bernsteinsäure ungestraft 5½ Stunden auf 110° bis 140° erhitzen darf, ohne daß sich Anhydridmengen bilden, die titrimetrisch oder calorimetrisch, selbst bei Präzisionsversuchen merkbar werden (100·01 bzw. 100·02% ±0·03‰; Verbr.-W. 3026·7 ±1·1 cal bzw. 3026·8 ±1·0 cal gegenüber dem Generalmittel von $3027{\cdot}_1$ ±0·3 cal).

Einzelresultate.

Im folgenden ist in der vierten Kolumne die Unsicherheit des Wasserwerts (a) und die Unsicherheit der Verbr.-W. (b) bei je drei Versuchen, in der fünften Kolumne außerdem die Unsicherheit der Titration (c) nach der üblichen Rechenweise $\sqrt{a^2 + b^2\,(+\,c^2)}$ berücksichtigt.

---

[1]) Vgl. z. B.: Roth, W. A., Grau, R. und Meichsner, A., Z. anorg. allg. Chem. **193** (1930) 167. Titerstellung einer *NaOH*-Lösung mit Benzoesäure: 0·11335±0·00003, mit zwei synthetischen *HCl*-Lösungen: 0·11331 und 0·11336 norm. Daselbst Näheres.

Präparat	Behandlung	Titer	cal/g in Luft gewogen	auf 100% umgerechnet
Merck, „pro analysi“	20 Tage bei etwa 20° über P_2O_5	99·89% ± 0·01	3023·9 ± 0·6	3027·2 ± 0·7
	6 Std. bei 52°	99·90% ± 0·02	3024·7 ± 0·6	3027·7 ± 0·8
	8 Std. bei 83°	99·90% ± 0·02	3023·7 ± 0·5	3026·7 ± 0·8
			Mittel:	**3027·2 ± 0·8**
Schering-Kahlbaum, „pro analysi“	20 Tage bei etwa 20° über P_2O_5	99·93 ± 0·01	3024·5 ± 0·9	3026·0 ± 0·9
	6 Std. bei 52°	99·90 ± 0·01	3024·0 ± 0·7	3027·0 ± 0·7
	° Std. bei 83°	99·92 ± 0·03	3025·4 ± 0·9	3027·8 ± 1·3
			Mittel:	**3027·1 ± 1,0**
Merck, aus Wasser umkristallisiert	12 Std. bei 82°	100·02 ± 0·02	3027·1 ± 0·5	3026·5 ± 0·8
	5½ Std. bei 110°	100·01 ± 0·03	3027·1 ± 0·5	3026·8 ± 1·0
	50 Tage bei etwa 20° über P_2O_5	99·85 ± 0·04	3022·1 ± 0·7	3026·6 ± 1·4
			Mittel:	**3026·6 ± 1·1**
Schering-Kahlbaum, aus Wasser umkristallisiert	12 Std. bei 82°	99·98 ± 0·03	3027·6 ± 0·9	3028·2 ± 1·2
	5½ Std. bei 140°	100·02 ± 0·03	3027·3 ± 0·6	3026·7 ± 1·1
	11 Std. bei 61°	99·94 ± 0·03	3024·8 ± 1·1	3026·6 ± 1·4
			Mittel:	**3027·2 ± 1·2**
Merck, aus Wasser-Alkohol umkristallisiert	22 Std. bei 79°	100·01 ± 0·03	3027·1 ± 0·03	**3026·8 ± 1·1**
Schering-Kahlbaum, aus Wasser-Alkohol umkristallisiert	22 Std. bei 79°	99·99 ± 0·03	3027·1 ± 0·06	**3027·4 ± 1·1**

Da das Umkristallisieren die (auf trockene Säure umgerechneten) Werte nicht merklich verändert, war in dem Ausgangsmaterial keine Verunreinigung außer etwas Feuchtigkeit vorhanden. Bei feingepulvertem Material genügt eine 12stündige Trocknung bei etwa 80°, um alles Wasser zu entfernen; doch kann man auch 5½ Stunden bei 110° trocknen.

Ursprüngliche Substanz, auf 100% umgerechnet

Merck 3027·2 ±0·8 cal/g, in Luft gewogen
Schering-Kahlbaum 3027·1 ±1·0 cal/g, in Luft gewogen.

Aus Wasser umkristallisiert

Merck 3026·6 ±1·1 cal/g, in Luft gewogen
Schering-Kahlbaum 3027·2 ±1·2 cal/g, in Luft gewogen.

Aus Wasser-Alkohol umkristallisiert

Merck	3026·8	± 1·1 cal/g, in Luft gewogen
Schering-Kahlbaum	3027·4	± 1·1 cal/g, in Luft gewogen.
Mittel	**$3027{\cdot}0_5$**	**($\pm 0{\cdot}1_2$)** cal/g, in Luft gewogen.

Mittelt man nur die Werte für die nach der Titration fast reinen Säuren (99·98 bis 100·02%), so erhält man mit Berücksichtigung der Titrationen $3027{\cdot}1 \pm 0{\cdot}2_5$, ohne Berücksichtigung der Titrationen 3027·2 ± 0·1 cal/g.

Wir halten **3027·1 ± 0·3** cal pro Gramm, in Luft gewogen, für den wahrscheinlichsten Wert. Die Reduktion auf das Vakuum ($s = 1{\cdot}565$) erniedrigt die Zahl auf **3025·2 ± 0·3**, die Korrektur nach Keffler[1]) auf eine isotherme Verbrennung bei einer Ausgangstemperatur von 20° erhöht ihn auf **3025·7 ± 0·3**, die Umrechnung auf die Normalbedingungen nach Washburn[2]) reduziert ihn auf **3025·0 ± 0·3** cal/g.

Vergleich mit den früheren Werten.

Kefflers Präzisionsarbeit (a. a. O.) ergibt fast den gleichen Wert, wie wir gefunden haben, obwohl Keffler adiabatisch arbeitete, wir „isotherm". Keffler findet aus den zehn definitiven Versuchen 3025·3 cal pro Gramm, auf den luftleeren Raum reduziert, 3025·9, wenn man auf die isotherme Verbrennung bei 20° Anfangstemperatur umrechnet. Die Werte sind mit den unserigen fast identisch. Keffler selbst gibt als Endwert 3025·0 ± 1·0 an, wobei sämtliche Versuche berücksichtigt sind. Die Unsicherheit von ± 1·0 cal scheint uns wesentlich zu hoch angesetzt zu sein.

Beckers kommt in seiner ausführlichen Arbeit auf 3026·3 cal pro Gramm (in vacuo) ab. Die einzelnen Mittelwerte schwanken zwischen 3024·3 und 3027·4. Die niedrigen Werte werden durch Zurückbleiben von Mutterlauge in den Vakuolen, der hohe Wert durch partielle Anhydridbildung erklärt, doch ist letzteres recht unwahrscheinlich, da die trockene Substanz nur auf 55° erhitzt war, während die Proben, die den definitiv gewählten Wert (3026·3 cal/g) ergeben hatten, 24 Stunden auf 100° und 110° erhitzt waren. Wie wir hören, wird die Untersuchung fortgesetzt.

Verkade, Hartmann und Coops (a. a. O.) haben nur vier Verbrennungen ausgeführt; ein Wert fällt vollkommen heraus und dürfte

[1]) Keffler, L. J. P., J. Chim. physique **31** (1934) 1. [2]) Washburn, E. W., Bur. Stand. J. Res. **10** (1933) 525.

durch einen Versuchsfehler gefälscht sein. Das Mittel der drei anderen Versuche ist mit sehr kleiner Unsicherheit 3026·1 cal/g (in vacuo bei isothermer Verbrennung [20° Ausgangstemperatur]).

Zusammenstellung: cal/g in vacuo bei isothermer Verbrennung bei 20° Ausgangstemperatur.

KEFFLER	3025 oder 3025·9	International vorläufig angenommen: **3025·5**
BECKERS	3026·3	
VERKADE und Mitarbeiter	3026·1	
Diese Arbeit	3025·7	

Einen wesentlich höheren Wert findet neuerdings H. C. BLANCK[1]), der zur Verbrennung Paraffinöl zusetzt, was nach den Erfahrungen aller anderen Forscher nicht nötig ist. BLANCK findet 3040·9 ±1·0 cal pro Gramm, in Luft gewogen; gegen unseren Wert ist diese Zahl um fast 4·4 $^0/_{00}$ zu hoch. Die Ursache (Anhydridbildung?) vermögen wir nicht anzugeben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir, wie so oft, für die wertvolle Unterstützung bei dieser Arbeit.

[1]) BLANCK, H. C., Dr.-Diss. Kiel 1936.

Braunschweig, 5. Juni 1937.

Der sterische Faktor bei Reaktionen in Lösungen. Bemerkung zu einer Arbeit von W. Hückel[1]).

Von

W. Brenschede

(Eingegangen am 11. 6. 37.)

Es wird gezeigt, daß die Erklärung nicht zutrifft, die W. Hückel dem experimentellen Befund zugrunde legt, daß bei einigen organischen Reaktionen in Lösung, die der Arrhenius-Gleichung $k = \alpha \cdot e^{-q/RT}$ gehorchen, eine anomal hohe Aktivierungswärme q gleichzeitig eine anomal hohe Aktionskonstante α bedingt.

Zahlreiche Untersuchungen über Reaktionen in Lösungen von Brönsted, Scrabal, Moelwyn-Hughes, Hinshelwood und vielen anderen Forschern liefern uns eingehende Kenntnisse auf diesem Gebiet der chemischen Kinetik. In der Mehrzahl aller untersuchten Fälle läßt sich die Temperaturabhängigkeit bimolekularer Geschwindigkeitskonstanten durch den einfachen Arrheniusschen Ansatz darstellen, worin α die Aktionskonstante und q die Aktivierungswärme bedeuten:

$$k = \alpha \cdot e^{-q/RT}.$$

Die Aktionskonstante α läßt sich genau wie bei Gasreaktionen zerlegen in die eigentliche Stoßzahl Z und einen Faktor P:

$$\alpha = Z \cdot P.$$

Diesem Faktor P legt man bei Gasreaktionen die Bedeutung eines sterischen Faktors bei. Über den genauen Wert der Stoßzahl in Lösungen lassen sich bis heute noch keine absolut sicheren Angaben machen. Immerhin deutet das vorliegende Material darauf hin, daß sie, wenigstens bei einigen genauer untersuchten Reaktionen, annähernd gleich der gaskinetischen Stoßzahl ist. Nun sind außer den Reaktionen, bei denen P sich in der Nähe von Eins bewegt (also α einen normalen Wert hat), viele Reaktionen bekannt, bei denen P einen anomal kleinen Wert, und solche, bei denen P einen anomal großen Wert besitzt. Es ist das Ziel vieler neuerer Untersuchungen[2]), Zusammenhänge zwischen diesem Faktor P und der Aktivierungswärme Q einerseits und der Konstitution der Reaktionspartner

[1]) Hückel, W., Z. physik. Chem. (A) 178 (1937) 113. — Herrn Prof. Schumacher danke ich für eine Diskussion dieser Arbeit. [2]) Literaturangabe bei Hückel, W., loc. cit.

andererseits aufzudecken. Nun haben HINSHELWOOD und Mitarbeiter[1]) sowie W. HÜCKEL[2]) an Reihen untereinander ähnlicher Reaktionen gefunden, daß vielfach eine anomal hohe Aktionskonstante α mit einer anomal hohen Aktivierungswärme q verbunden ist. Diesem experimentellen Befund gibt HINSHELWOOD[3]) eine theoretische Deutung. Er arbeitet mit der Vorstellung, daß der Aktivierungsprozeß in zwei getrennte Vorgänge zerfällt:

1. eine Voraktivierung, bei der das zur Reaktion gelangende Molekül die nötige Aktivierungswärme aufnimmt, und

2. die kritische Aktivierung, bei der diese Energie auf die betreffende reaktionsfähige Bindung lokalisiert wird. Dieser Prozeß der Akkumulierung der Energie soll mitbestimmend sein für die Geschwindigkeit der Reaktion. Bei Reaktionen mit hoher Aktivierungswärme befinden sich die aktivierten Moleküle in hohen Schwingungsniveaus, die sehr dicht zusammenliegen. Diese letztere Tatsache bedeutet sehr günstige Übergangsbedingungen für den Prozeß der kritischen Aktivierung und somit eine Erhöhung von P.

Aber noch eine andere Deutung kann hier herangezogen werden: Sehr hochaktivierte Moleküle sind in ihrem Aufbau so weit gelockert, daß nicht mehr eine so präzise Orientierung für den Reaktionsakt erforderlich ist.

W. HÜCKEL lehnt diese Vorstellungen als unzulänglich ab und versucht auf andere Weise tiefer in das Problem der sterischen Hinderung einzudringen. Die Gedankengänge seien hier kurz skizziert. Die Aktionskonstante α soll nicht wie nach unserer ursprünglichen Definition temperaturunabhängig sein, sondern eine Temperaturfunktion enthalten.

Da aber in dem einfachen ARRHENIUS-Ansatz dies nicht vorgesehen ist, berechnet man immer eine falsche Aktivierungswärme. Die wahre Aktivierungswärme sei q, die Aktionskonstante α_1 bzw. α_2 für T_1 bzw. T_2. Dann gilt:

$$k_1 = \alpha_1 \cdot e^{-q/RT}$$

$$k_2 = \alpha_2 \cdot e^{-q/RT}$$

$$q = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2} - R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \text{ [4])}. \qquad (1)$$

---

[1]) Literaturangabe bei HÜCKEL, W., loc. cit. [2]) HÜCKEL, W., Ber. dtsch. chem. Ges. (A) 67 (1934) 129. [3]) HINSHELWOOD, J. chem. Soc. London 1935, 1112. [4]) Diese Formel weicht von der von W. HÜCKEL abgeleiteten durch das Vorzeichen des zweiten Summanden auf der rechten Seite der Gleichung ab. Es

Dieses q glaubt man zu berechnen, während man in Wirklichkeit nur den Ausdruck:

$$q' = R\frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$$

berechnet. Nimmt man an, es sei $T_1 > T_2$, $\alpha_1 > \alpha_2$, $q > 0$, dann fällt das errechnete q' wegen $q' > q$ „zu groß" aus. Ein mit der Temperatur ansteigendes α täuscht also eine Aktivierungswärme vor, die gegenüber der wahren Aktivierungswärme q „zu groß" ist. Das ist nun zweifellos richtig. Aber jetzt begeht der Verfasser einen Trugschluß: Er sagt, dieses „zu große" q' in die ARRHENIUS-Gleichung

$$\ln \alpha = \ln k + q/RT$$

eingesetzt, liefere auch ein „zu großes" α. Und damit sei die Erklärung gegeben für die Tatsache, daß bei den untersuchten Reaktionen ein „zu großes" q stets mit einem „zu großen" α verbunden sei. Der begangene Irrtum liegt in der Verkennung der Bedeutung der Worte „zu großes" α. „Zu groß" heißt größer als der Normalwert, der bei normalen Reaktionen gefunden wurde. Man bekommt aber durch Einsetzen von q' in die ARRHENIUS-Gleichung stets das normale α und würde ein zu kleines bekommen (α_1 bzw. α_2), wenn man statt q' q einsetzt.

Der gedankliche Fehlschluß erhellt in folgendem noch deutlicher. Nach der Annahme HÜCKELS soll α bzw. der darin enthaltene Faktor P temperaturabhängig sein. Dies stützt sich auf die Vorstellung, daß die Größe der reaktionsfähigen, empfindlichen Bezirke komplizierter organischer Moleküle temperaturabhängig ist, weiterhin aber auch die Häufigkeit, mit der diese Bezirke aufeinandertreffen, mit der Temperatur sich ändert. Etwa in dem Sinne, daß hindernde Gruppen mit Energieaufwand beiseite gedrängt werden müssen. W. HÜCKEL drückt dies durch ein der Reaktion „vorgelagertes Orientierungsgleichgewicht" aus, das mit steigender Temperatur die Reaktion immer mehr begünstigt. Wir können also α zerlegen in:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot e^{-x/RT},$$

worin bedeuten: α die wahre temperaturabhängige Aktionskonstante, α_0 deren temperaturunabhängigen Anteil und x die der obigen Vor-

---

liegt offensichtlich ein Versehen vor, denn die Gleichung HÜCKELS wird wieder richtig, wenn unter dem q auf der linken Seite das experimentell gefundene verstanden werden soll. Hier sei deshalb das letztere mit q' bezeichnet.

stellung entsprechende Aktivierungswärme oder besser die Wärmetönung des vorgelagerten Gleichgewichts. Insgesamt ergibt sich für k:

$$k = \alpha_0 \cdot e^{-x/RT} \cdot e^{-q/RT} = \alpha_0 \cdot e^{-(q+x)/RT} \ldots \qquad (2)$$

Aus den Messungen wird als Aktivierungswärme die Größe $q' = q + x$ abgeleitet. Wenn $x = 0$ ist, so ist $q' = q$, die aus dem Temperaturkoeffizienten abgeleitete Aktivierungswärme ist eine reine Aktivierungswärme, und das sich aus ihr ergebende $\alpha = \alpha_0$ eine wahre, aber hier temperaturunabhängige Aktionskonstante im Sinne von Hückel.

Aber auch wenn $x > 0$, kann man aus den Messungen nichts anderes berechnen als α_0, da ja der Temperaturkoeffizient nur die Größe $q + x$ ergibt und keine Zerlegung in Aktionswärme und Wärmetönung des vorgelagerten Gleichgewichts erlaubt. Es wird also stets α_0 berechnet, eine normale temperaturunabhängige Aktionskonstante, ganz unabhängig davon, welche Werte x besitzt. Die Vorstellungen von W. Hückel reichen daher zur Erklärung etwaiger innerer Beziehungen zwischen „zu großen" Aktivierungswärmen und „zu großen" Aktionskonstanten nicht aus.

Frankfurt a. M., Physikalisch-chemisches Institut.

Messungen der Oberflächenleitfähigkeit an Diaphragmen.

Von

S. Komagata und M. Nishikawa.

(Elektrotechnisches Laboratorium, Tokio.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 6. 37.)

In dieser Abhandlung behandelt wurde die Messung der Oberflächenleitfähigkeit, wobei nach der Methode der Verfasser für die Messungen neun verschiedene wäßrige Lösungen verwendet wurden, nämlich: *KCl, NaCl, LiCl,* NH_4Cl, *HCl,* $CaCl_2$, $BaCl_2$, $MgCl_2$ und $AlCl_3$.

Über Messungen der Oberflächenleitfähigkeit bei Diaphragme sind schon von vielen Forschern Experimente vorgenommen worden. Der Hauptteil des Meßapparates sieht im allgemeinen aus wie auf Fig. 1. Man muß indessen bei den Messungen die Existenz der Zwischenräume *a* und *b* (siehe Fig. 1) zwischen den Elektroden und dem Diaphragma berücksichtigen. Diese Verbesserung ist auch von McBain, Peaker und King[1]), Muraoka und Hiruma[2]), Bikerman[3]), Dubois und Roberts[4]) und Vašiček[5]) in deren Abhandlungen beschrieben worden. Der Einfluß der Verbesserung ist selbstverständlich abhängig von der Konstruktion des Meßapparates und der Gestalt des Diaphragmas. Wir haben hier die McBainsche Methode modifiziert und für unsere Experimente verschiedene wäßrige Lösungen benutzt.

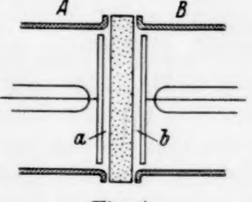


Fig. 1.

Wenn man für den wirksamen Querschnitt und die Dicke des Diaphragmas q bzw. l einsetzt, dann ist q/l die sogenannte Zellkonstante des Diaphragmas selbst, die im folgenden als k erscheint. Die Zellkonstante zwischen den beiden Elektroden nennen wir also K und die Zellkonstante des Zwischenraumes k_0. Als erstes muß man dafür bei der gewöhnlich angewandten Methode die Zellkonstante des Zwischenraumes k_0, und zwar für den Fall, daß man das Dia-

[1]) McBain, Peaker und King, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 3294. [2]) Muraoka und Hiruma, Researches of Electrotechnical Laboratory. Nr. 299 (1930). [3]) Bikerman, Kolloid-Z. **72** (1935) 100. [4]) Dubois und Roberts, J. physic. Chem. **40** (1936) 543. [5]) Vašiček, Kolloid-Z. **77** (1936) 305.

phragma entfernt und A und B (siehe Fig. 1) zusammenbringt, finden. Genau genommen ergeben sich selbstverständlich mehr oder weniger Veränderungen in der Stromverteilung im Zwischenraum je nachdem, ob das Diaphragma da ist oder nicht. Falls die Porosität des Diaphragmas besonders klein ist, werden die Stromlinien in der Nähe der Mündungen der Kapillare gekrümmt, d. h. der sogenannte Pincheffekt wird groß. Deswegen muß man in solchen Fällen eine geeignete Hilfsmethode besitzen, um die Stromlinien gleichmäßig zu machen[1].

Zweitens bauen wir den Apparat mit dem Diaphragma wie Fig. 1 auf und füllen ihn mit einer konzentrierten Lösung, wobei wir die Oberflächenleitfähigkeit nicht zu berücksichtigen brauchen, und erhalten die Zellkonstante K. Wir haben jetzt folgende Gleichung:

$$V = I/\varkappa K = I/\varkappa k + I/\varkappa k_0, \tag{1}$$

wo V den Klemmenspannung zwischen beiden Elektroden, I den Stromwert und $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit bedeuten. Dann ergibt sich folgende Beziehung:

$$1/K = 1/k + 1/k_0. \tag{1'}$$

Drittens wenden wir die verdünnte Lösung bei dem eigentlichen Experiment an und messen wieder den Widerstand zwischen den Elektroden R. Aus den Widerstandsmessungen und dem im zweiten Abschnitt gefundenen K errechnen wir die effektive Leitfähigkeit $\varkappa_e$:

$$\varkappa_e = 1/RK. \tag{2}$$

Wenn man darauf die gesamte spezifische Leitfähigkeit im Diaphragma einschließlich der Oberflächenleitfähigkeit als $\varkappa_s$ und die spezifische Leitfähigkeit im Innern der Flüssigkeit als $\varkappa_0$ einsetzt, dann entspricht der Gleichung (1):

$$V = I/\varkappa_e K = I/\varkappa_s k + I/\varkappa_0 k_0 \tag{3}$$

bzw. haben wir

$$1/\varkappa_e K = 1/\varkappa_s k + 1/\varkappa_0 k_0, \tag{3'}$$

dann ergibt sich aus Gleichung (1′) und (3′)

$$\varkappa_s = \varkappa_e \frac{(1/K) - (1/k_0)}{(1/K - (\varkappa_e/\varkappa_0 k_0)} = \varkappa_0 \frac{(1/K) - (1/k_0)}{(\varkappa_0/\varkappa_e K) - (1/k_0)}. \tag{4}$$

Daraus folgt

$$\frac{\varkappa_s - \varkappa_0}{\varkappa_0} = \frac{1 - (\varkappa_0/\varkappa_e)}{(\varkappa_0/\varkappa_e) - (K/k_0)}. \tag{4'}$$

Wenn $k_0 > K$, verwandelt sich die rechte Seite der Gleichung (4′) in den Ausdruck $(\varkappa_e - \varkappa_0)/\varkappa_0$, den man bisher vielfach als Maß für die Oberflächenleitfähigkeit benutzt hat.

---

[1]) McBain, Peaker und King, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 3294.

Die Konstruktion des Apparates, den wir für unsere Experimente benutzten, ist dieselbe wie auf Fig. 1. Beide Elektroden sind aus Platin hergestellte runde Platten und ihr Durchmesser beträgt 2·5 cm. Der Abstand zwischen den Elektroden und dem Diaphragma beträgt jedesmal 0·2 cm. Das Diaphragma ist eine aus Hartglas hergestellte Filterplatte mit Ausmaßen, wie Fig. 2 zeigt. Als Flüssigkeiten benutzten wir KCl-, $NaCl$-, $LiCl$-, NH_4Cl-, HCl-, $CaCl_2$-, $BaCl_2$-, $MgCl_2$- und $AlCl_3$-wäßrige Lösungen. Wir achten darauf, daß die Temperatur den Thermostat immer gleichmäßig auf 30° C während des Experimentes gehalten wird. Für die Messungen des elektrischen Widerstandes benutzten wir die KOHLRAUSCHsche Brücke. Für die Messungen von k_0 und K benutzen wir $^1/_{10}$ norm. KCl-wäßrige Lösung und erhalten:

$$k_0 = 7{\cdot}053 \quad \text{und} \quad K = 0{\cdot}837.$$

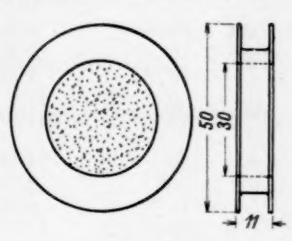


Fig. 2.

Die Ergebnisse des Experimentes gehen aus Spalte 1 und 2 der folgenden Tabelle hervor. Spalte 3 zeigt die Werte für $(\varkappa_s - \varkappa_0)/\varkappa_0$, das sind die nach Gleichung (4′) berechneten gefundenen Werte. Zum Vergleich zeigen wir in Spalte 4 die für $(\varkappa_e - \varkappa_0)/\varkappa_0$ gefundenen Werte. Je verdünnter die Lösung ist, um so größer ist die Differenz der Werte zwischen Spalte 3 und 4. Dies zeigt, daß die eigentliche Oberflächenleitfähigkeit größer ist als sie sich nach der vereinfachten Gleichung ergibt.

Bei Messungen der Elektroosmose und des Strömungspotentials müssen natürlich gleichfalls die genauen Gleichungen (3) bzw. (4′) benutzt werden. Die Gleichungen für Elektroosmose und Strömungspotential sind nach HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI folgende:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u l}{D E q} \text{(Elektroosmose)} \qquad (5)$$

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\varkappa_s e}{D P} \text{(Strömungspotential)} \qquad (5')$$

wo ζ den elektrokinetischen Potentialsprung, u das elektroosmotische Volumen in der Zeiteinheit, E/l den elektrischen Potentialgradienten im Diaphragma, e das Strömungspotential, P den Wasserdruck, D und η Dielektrizitätskonstante und Zähigkeit der Flüssigkeit bedeuten. l/q und E in Gleichung (5) sind die Werte für das Diaphragma. Aber diese kann man nicht ohne weiteres genau messen. Da $E = I/\varkappa_s k$

		1	2	3	4
		$\varkappa_0\ (mho/\text{cm})$	$\varkappa_e\ (mho/\text{cm})$	$\frac{\varkappa_s - \varkappa_0}{\varkappa_0} \cdot 100$	$\frac{\varkappa_e - \varkappa_0}{\varkappa_0} \cdot 100$
KCl	10^{-4} norm	$1{\cdot}87 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}51 \cdot 10^{-5}$	40·7 %	34·2 %
	$2 \cdot 10^{-4}$,,	$3{\cdot}60 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}59 \cdot 10^{-5}$	32·5	27·5
	$5 \cdot 10^{-4}$,,	$8{\cdot}03 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}32 \cdot 10^{-5}$	18·6	16·0
	10^{-3} ,,	$16{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$16{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	4·0	3·5
	10^{-2} ,,	$154 \cdot 10^{-5}$	$153 \cdot 10^{-5}$	− 0·6	− 0·6
NaCl	10^{-4} ,,	$1{\cdot}74 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}25 \cdot 10^{-5}$	35·1 %	29·3 %
	$2 \cdot 10^{-4}$,,	$3{\cdot}37 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}20 \cdot 10^{-5}$	29·0	24·6
	$5 \cdot 10^{-4}$,,	$7{\cdot}58 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}36 \cdot 10^{-5}$	11·7	10·3
	10^{-3} ,,	$14{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$14{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	5·6	4·9
	10^{-2} ,,	$131 \cdot 10^{-5}$	$129 \cdot 10^{-5}$	− 1·8	− 1·5
LiCl	10^{-4} ,,	$1{\cdot}67 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}32 \cdot 10^{-5}$	45·9 %	38·9 %
	$2 \cdot 10^{-4}$,,	$2{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}60 \cdot 10^{-5}$	36·5	30·8
	$5 \cdot 10^{-4}$,,	$6{\cdot}35 \cdot 10^{-5}$	$6{\cdot}91 \cdot 10^{-5}$	10·1	8·8
	10^{-3} ,,	$11{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	$12{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	3·7	3·4
	$2 \cdot 10^{-3}$,,	$23{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$23{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	1·2	0·9
NH_4Cl	10^{-4} ,,	$1{\cdot}94 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}62 \cdot 10^{-5}$	42·2 %	35·0 %
	$2 \cdot 10^{-4}$,,	$3{\cdot}30 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}80 \cdot 10^{-5}$	54·9	45·5
	$5 \cdot 10^{-4}$,,	$8{\cdot}45 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}12 \cdot 10^{-5}$	9·2	7·9
	10^{-3} ,,	$16{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$	$17{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	3·8	3·5
	10^{-2} ,,	$98{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	$99{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	0·5	0·5
HCl	$5 \cdot 10^{-5}$,,	$2{\cdot}39 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}91 \cdot 10^{-5}$	25·3 %	21·6 %
	10^{-4} ,,	$4{\cdot}64 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}31 \cdot 10^{-5}$	14·3	12·6
	$2 \cdot 10^{-4}$,,	$9{\cdot}61 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}79 \cdot 10^{-5}$	2·2	1·9
	$5 \cdot 10^{-4}$,,	$24{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	$24{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	1·6	1·2
	10^{-3} ,,	$48{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$48{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	1·5	1·0
$CaCl_2$	10^{-4} ,,	$1{\cdot}89 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}50 \cdot 10^{-5}$	40·1 %	32·3 %
	$2 \cdot 10^{-4}$,,	$3{\cdot}28 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$	16·5	14·3
	10^{-3} ,,	$14{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	$15{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$	3·2	2·6
	$2 \cdot 10^{-3}$,,	$29 \cdot 10^{-5}$	$29{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	1·0	0·7
$BaCl_2$	10^{-4} ,,	$1{\cdot}99 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}65 \cdot 10^{-5}$	37·2 %	33·2 %
	$2 \cdot 10^{-4}$,,	$3{\cdot}50 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}13 \cdot 10^{-5}$	21·7	18·0
	$5 \cdot 10^{-4}$,,	$7{\cdot}94 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}55 \cdot 10^{-5}$	8·5	7·7
	10^{-3} ,,	$15{\cdot}89 \cdot 10^{-5}$	$15{\cdot}93 \cdot 10^{-5}$	0·4	0·3
	$2 \cdot 10^{-3}$,,	$30{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$30{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	2·1	1·6
$MgCl_2$	10^{-4} ,,	$2{\cdot}14 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}60 \cdot 10^{-5}$	25·1 %	21·5 %
	$2 \cdot 10^{-4}$,,	$3{\cdot}16 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}73 \cdot 10^{-5}$	21·2	18·0
	$5 \cdot 10^{-4}$,,	$7{\cdot}41 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}24 \cdot 10^{-5}$	13·0	11·2
	10^{-3} ,,	$14{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$14{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	3·8	2·8
	$2 \cdot 10^{-3}$,,	$27{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$28{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	3·4	3·2
	$5 \cdot 10^{-3}$,,	$66{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	$68{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	3·2	2·0
	10^{-2} ,,	$128 \cdot 10^{-5}$	$134 \cdot 10^{-5}$	4·9	4·7
$AlCl_3$	10^{-4} ,,	$2{\cdot}38 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}91 \cdot 10^{-5}$	26·6 %	22·2 %
	$2 \cdot 10^{-4}$,,	$3{\cdot}87 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}26 \cdot 10^{-5}$	11·4	10·1
	$5 \cdot 10^{-4}$,,	$8{\cdot}56 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}83 \cdot 10^{-5}$	3·7	3·2
	10^{-3} ,,	$15{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$15{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$	0·7	0·6
	$2 \cdot 10^{-3}$,,	$29{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$	$30{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	0·6	0·3

ist, kann man dies mit dem linken Teil der Gleichung (3) kombinieren und erhält

$$l/Eq = 1/Ek = \varkappa_s/I = \varkappa_s/V\varkappa_e K.$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{l}{Eq} = \frac{1}{VK}\,\frac{(1/K) - (1/k_0)}{(1/K) - (\varkappa_e/\varkappa_0 k_0)}. \tag{6}$$

Dann entsprechen sich Gleichung (5) und (5′):

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{DVK}\,\frac{(1/K) - (1/k_0)}{(1/K) - (\varkappa_e/\varkappa_0 k_0)} \text{ (Elektroosmose)} \tag{7}$$

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\varkappa_0 e}{DP}\,\frac{(1/K) - (1/k_0)}{(\varkappa_0/\varkappa_e K) - (1/k_0)} \text{ (Strömungspotential)}. \tag{7'}$$

Die Werte der rechten Seite der Gleichung sind jetzt experimentell meßbar.

Knust-Stiftung.

Die Philosophische Fakultät der Universität Leipzig stellt als Preisaufgabe der KNUST-Stiftung das Thema:

„Beitrag zur Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeiten in Lösungen."

Die Arbeit muß in deutscher Sprache abgefaßt und bis zum 24. Juni 1940 bei dem Dekanat der Philosophischen Fakultät der Universität Leipzig C 1, Ritterstraße 16/22 eingereicht sein. Bewerber müssen an der Universität Leipzig studieren oder studiert haben. Die Arbeit muß mit einem Kennwort versehen sein, das wiederum als Aufschrift einem versiegelten Umschlage dient, der den Namen und die Anschrift des Verfassers enthält.

Der Preis für die beste Lösung der Aufgabe beträgt

1000 RM.

Findet sich unter den zur Bewerbung eingelieferten Arbeiten keine vollkommen genügende, so kann der vergleichsweise besten nach Ermessen der Fakultät eine Anerkennung bis zur Höhe der Hälfte des ursprünglich ausgesetzten Preises zugeteilt werden.

Das Eigentumsrecht an den Preisschriften bleibt den Verfassern. Doch haben diese im Falle der Veröffentlichung auf dem Titelblatt den Vermerk: „Gekrönte Preisschrift der KNUST-Stiftung" anzubringen und fünf Exemplare der Druckschrift an die Fakultät abzuliefern.

Leipzig, den 24. Juni 1937.

Der Dekan
der Philosophischen Fakultät.
gez. WILMANNS.

Bücherschau.

Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 5. umgearbeitete und vermehrte Auflage. Berlin: Julius Springer 1935. Dritter Ergänzungsband, unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen herausgegeben von W. A. Roth (Braunschweig) und K. Scheel (Berlin-Dahlem). I. Teil: VIII, 734 S. Geb. 108.— RM. II. Teil: VIII, 1080 S. Geb. 162.— RM. III. Teil: XVI, 1225 S. 1936. Geb. 188.— RM.

Bei fast allen Kulturvölkern beobachten wir eine unerhörte Aktivität und eine erstaunliche Produktion auf dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaft und Technik. Überall werden zahlreiche Hilfskräfte und reiche Geldmittel zur Förderung der naturwissenschaftlichen und technischen Forschung eingesetzt. Kein Volk kann sich — allein schon aus wirtschaftspolitischen Gründen — dieser Entwicklung entziehen. Dementsprechend verfügen wir über eine reiche Fülle von neuen allgemeineren und spezielleren Erkenntnissen, vor allem aber liegt auch eine unübersehbare Zahl experimentell gewonnener Einzelergebnisse vor, die in Gestalt von Zahlenangaben über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der verschiedensten Stoffarten in der Zeitschriftenliteratur niedergelegt sind. So erwünscht, ja so notwendig dieses kostbare Material auch ist, zuweilen scheint es, als würden wir von seiner Menge erdrückt, als könnten wir der Flut nicht mehr recht Herr werden.

Das Erscheinen eines neuen Ergänzungsbandes des Landolt-Börnstein bedeutet daher für jeden Physiker, Chemiker und Physiko-Chemiker ein wichtiges und hochwillkommenes Ereignis, da er durch ihn — wenigstens soweit es sich um numerische Daten handelt — einen ausgezeichneten und sehr vollständigen Überblick über die Fortschritte der letzten Jahre erhält, und da ihm auf diese Weise ein erhebliches Maß eigener Literaturarbeit erspart bleibt.

Seit ihrem ersten Erscheinen (1883) haben sich die LANDOLT-BÖRNSTEINschen Tabellen in der Weltliteratur einen festen Platz gesichert, aus welchem sie auch durch andere groß angelegte Werke (International critical tables) bisher nicht verdrängt werden konnten. Es kann wohl kein Zweifel bestehen, daß auch der neue Ergänzungsband den Erfolg der älteren Auflagen und Ergänzungsbände fortsetzen wird. Das ist keine Selbstverständlichkeit, denn infolge des Ausbaues zahlreicher Spezialgebiete sowie insbesondere des außerordentlichen Anschwellens des gesamten physikalisch-chemischen Zahlenmaterials standen die Herausgeber vor einer ungewöhnlich schwierigen Aufgabe.

Um der Erweiterung des Gesamtgebiets durch den Ausbau einer Anzahl von zum Teil technisch wichtigen Spezialgebieten Rechnung zu tragen, sind einige neue Tabellen aufgenommen worden, und zwar über die Eigenschaften von Treibstoffen (Flamm- und Brennpunkte), über die Serien und Terme der Linienspektren (gerade durch diese Tabelle wird eine empfindliche Lücke der früheren Bände ausgefüllt), über Bandenspektren, Hyperfeinstrukturen der Spektrallinien, Explosionsgeschwindigkeit, Explosionsgrenzen, Volumenänderungen beim Schmelzen. Zahlreiche Tabellen wurden sehr erheblich erweitert, zum Teil völlig umgestaltet; erwähnt seien in diesem Zusammenhang die Tabellen über RAMAN-Spektren, über Anregungs- und Ionisierungsspannungen (einschließlich Anregungsfunktionen), über den Durchgang von Korpuskularstrahlen durch Materie, über Moleküldaten zur

Berechnung von Molwärmen der Gase und von Gasgleichgewichten, über homogene Gasgleichgewichte usw. Insgesamt gewinnt man auf diese Weise den Eindruck, daß die Anpassung des Werkes an die Fortschritte der Wissenschaft im großen Ganzen in ausreichendem Maße, in einzelnen Fällen sogar ausgezeichnet gelungen ist. Vielleicht sind die Herausgeber in ihrem Bestreben, wo es irgend angebracht erschien, Ergänzungen und Erweiterungen einzufügen, teilweise sogar etwas zu weit gegangen; jedenfalls bemerkt man an einigen Stellen Überschneidungen, z. B. findet man Angaben über die molekularen Trägheitsmomente in drei von verschiedenen Autoren bearbeiteten Tabellen (Tabelle 38, 40A und 265C).

Erheblich schwieriger für die Herausgeber war die Aufgabe, die außerordentliche Fülle des in den letzten Jahren veröffentlichten Zahlenmaterials in einer solchen Form wiedergeben zu lassen, daß dem Leser ein gewisser Überblick geboten, und gleichzeitig der Umfang des Werkes nicht ins Ungemessene anstieg. Bei den älteren (bis etwa 1910) erschienenen Auflagen bestand diese Schwierigkeit noch nicht in nennenswertem Umfange, da sich die Gesamtmenge des zu verarbeitenden Materials noch in bescheidenen Grenzen hielt. Es war daher damals noch möglich, grundsätzlich sämtliche in der Literatur veröffentlichten Originaldaten wiederzugeben und eine kritische Auswahl — soweit eine solche bei Vorhandensein verschiedener Angaben über ein und dieselbe Konstante überhaupt in Frage kam — den Benutzern der Tabellen selbst zu überlassen. Hätte man nun unter den heutigen Verhältnissen diesen Grundsatz streng aufrecht erhalten, so hätte man zunächst einen noch mindestens etwa dreimal größeren Umfang des Werkes in Kauf nehmen müssen. Zudem wäre es für die Mehrzahl der Benutzer nicht ganz leicht gewesen, aus einer größeren Zahl von verschiedenen Angaben für eine und dieselbe Konstante die richtige auszuwählen. Der einfachste Ausweg, der auch tatsächlich in vielen Tabellen beschritten wurde, bestand darin, nur eine Auswahl aus dem gesamten Zahlenmaterial zu bieten. Häufig, wenn es sich um die Wiedergabe eines Kurverlaufs handelte, wurde mit großem Vorteil von graphischen Darstellungen Gebrauch gemacht, die es ermöglichten, nicht nur ein relativ umfangreiches Material auf engem Raum wiederzugeben, sondern gleichzeitig einen guten Überblick über dasselbe gewähren. Freilich begegnet man in einer ganzen Reihe von Fällen noch Tabellen, bei denen diese zu einer Erleichterung der Auswahl und des Überblicks geeignete Maßnahme noch keineswegs durchgeführt sind, und in denen entsprechend dem für die älteren Auflagen geltenden Grundsatz fast das gesamte in Frage kommende Material zum Abdruck gebracht ist. In dieser Hinsicht läßt jedenfalls die Gleichartigkeit der Stoffbearbeitung vielfach zu wünschen übrig. Freilich muß zugegeben werden, daß man nicht in allen Fällen durch eine bloße Auswahl mehrfach bestimmter Daten eine befriedigende Abstimmung der einzelnen Tabellen erreichen konnte, vielmehr hätte man sich des öfteren zu noch energischeren Maßnahmen entschließen und die Meßdaten einer größeren Anzahl (seltenerer Substanzen) ganz beiseite lassen müssen. Ein Beispiel hierfür bietet die Tabelle: Raman-Spektren, die insgesamt 270 Seiten, also beinahe den 10. Teil des gesamten Ergänzungsbandes umfaßt. Daß die Raman-Spektren eine sehr wertvolle Erweiterung unserer Kenntnisse über die molekularen Eigenschaften darstellen, soll selbstverständlich keineswegs in Abrede gestellt werden; auf der anderen Seite kann man aber aus ihnen — namentlich bei komplizierteren Molekeln — bisher noch nicht oder nur mit großer Vorsicht Rückschlüsse auf sonstige Eigenschaften

(z. B. das chemische Verhalten) der Molekeln ziehen; auf alle Fälle sind daher Angaben über den RAMAN-Effekt nur für einen recht beschränkten Kreis von Benutzern des gesamten Werkes wirklich von Interesse. Es wäre daher zur Vermeidung einer für den größten Teil der Leser völlig unnötigen Umfangsvermehrung richtiger gewesen, nur für eine Auswahl einfacherer Molekeln sämtliche Zahlenwerte der RAMAN-Spektren zu bringen und sich wegen der komplizierteren und größeren Molekeln auf Literaturhinweise zu beschränken.

Wenn somit auch der vorliegende Ergänzungsband noch zu diesen oder jenen kleineren Beanstandungen Anlaß gibt, so möge nochmals betont werden, daß sich jeder Benutzer namentlich den Herausgebern, aber auch einer großen Zahl ihrer Mitarbeiter zu größtem Dank für ihre aufopfernde Tätigkeit verpflichtet fühlen muß, deren Umfang wohl nur wenige Fernerstehende abzuschätzen vermögen. *Eucken.*

Glasstone, S., Recent advances in physical chemistry. 3. Aufl. London: J. und A. Churchill Ltd. 1936. VIII, 477 S. 31 Abb. im Text. Geb. 15 s.

Der Inhalt des Buches wird durch die Hauptüberschriften: The electronic theory of valency — The parachor — Dipole moments — Molecular spectra — Homogeneous gas reactions — Photochemical reactions — The properties of surfaces — Heterogeneous catalysis — Strong electrolytes — gekennzeichnet. Es enthält eine Zusammenstellung von Ergebnissen der neueren physikalisch-chemischen Forschung auf elementarer Grundlage. Die Fortschritte der experimentellen und theoretischen Methoden, mit welchen diese Ergebnisse erzielt wurden, werden im allgemeinen nur ganz kurz angedeutet, da sie so elementar naturgemäß nicht darstellbar sind. Wer sich daher im wesentlichen für die Ergebnisse interessiert, dem kann das Buch bestens empfohlen werden. Allerdings stellt es nur einen Auschnitt aus dem Gesamtgebiet der physikalisch-chemischen Forschung dar; ein wesentlich anderer Teil findet aber anscheinend in dem Buche desselben Autors „Recent advances in general chemistry“ seine Berücksichtigung.

K. F. Bonhoeffer.

Philipp, K., Kernspektren. Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937. Bd. IX. 283 S. 42 Abb. im Text. Preis 11.20 RM.

Es werden die bei natürlichen und künstlichen Kernumwandlungen auftretenden Strahlenarten, die Methoden zu ihrer Untersuchung und die gefundenen Ergebnisse beschrieben und im Sinne der vorhandenen Kerntheorie gedeutet. Die Darstellung umfaßt die übernormalen Reichweiten und die Feinstruktur der α-Strahlen der natürlich radioaktiven Zufallsprozesse ebenso wie die Protonengruppen, die bei künstlichen Kernumwandlungen der leichten Elemente ausgesandt werden und setzt sie in Beziehung zu den γ-Strahlspektren und Kernenergieniveaus. Die kontinuierlichen β-Strahlspektren der Elektronen und Positronen werden an Hand der FERMIschen Theorie des β-Zerfalls diskutiert.

Eine große Zahl übersichtlicher Tabellen von Energien der verschiedenen Kernstrahlenarten, dem jüngsten Stand der Forschung angepaßt, macht diesen Beitrag zur Kernphysik zu einem wichtigen Nachschlagewerk. Die einfache und anschauliche Darstellung ermöglichst auch dem Nichtfachmann, der Interesse an diesem Wissenszweige der Physik hat, sich über die Grundvorstellungen der heutigen Kerntheorien zu orientieren. *Hans Kopfermann.*

Eingegangene Bücher.

ABEGG, R., AUERBACH, FR. und KOPPEL, I.: Handbuch der anorganischen Chemie in vier Bänden. IV. Band, 3. Abteilung, 4. Teil, Lieferung 1. XVIII und 827 Seiten. Mit 247 Figuren im Text. (Leipzig: S. Hirzel 1937.) Geh. 78.— RM.

BLÜH, OTTO: Einführung in die Physik. XVI, 582 Seiten. Mit 543 Figuren im Text. (Berlin: Gebrüder Borntraeger 1937.) Geh. 16.— RM., geb. 18.20 RM.

BOMKE, HANS: Vakuumspektroskopie. Mit einem Geleitwort von F. PASCHEN. X, 248 Seiten. Mit 57 Abbildungen im Text. (Leipzig: J. A. Barth 1937.) Geh. 17.70 RM., geb. 19.— RM.

BRÜCKNER, HORST: Gastafeln. Physikalische, thermodynamische und brenntechnische Eigenschaften der Gase und sonstigen Brennstoffe (Sonderdruck aus „Handbuch der Gasindustrie", Band VI). VIII, 152 Seiten. (München und Berlin: Verlag von R. Oldenbourg 1937.) Geb. 12.— RM.

ELSMEYER, GUSTAV: Ist Elektrizität und Magnetismus reine mechanische Energie? 31 Seiten. (Berlin: Triltsch & Huther 1936.)

GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. System-Nr. 22: Kalium. Lieferung 2: Verbindungen bis Kalium und Chlor. S. 247 bis 514. (Berlin: Verlag Chemie 1937.) Geh. 42.— RM.

HAAS, ARTHUR: Elementare Physik. X, 204 Seiten. Mit 85 Textabbildungen. (Wien: Julius Springer 1937.) Kart. 4.80 RM.

HALLA, FRANZ und MARK, HERMANN: Röntgenographische Untersuchung von Kristallen. XV, 354 Seiten. Mit 164 Abbildungen im Text. (Leipzig: J. A. Barth 1937.) Geh. 28.— RM., geb. 30.— RM.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Herausgegeben von E. ABDERHALDEN. Abteilung IV. Angewandte chemische und physikalische Methoden. Teil 13. Heft 7 (Schluß). Lieferung 462. Seiten 751 bis 986. Mit 11 Abbildungen und Inhaltsverzeichnis und Sachregister zu Abteilung IV, Teil 13. (Berlin und Wien: Urban & Schwarzenberg 1937.) Geh. 14.— RM.

HÜCKEL, WALTER: Lehrbuch der Chemie. 2. Teil: Organische Chemie. XVI, 602 Seiten. Mit 38 Abbildungen. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937.) Geh. 16.— RM., geb. 18.— RM.

JÄNECKE, ERNST: Kurzgefaßtes Handbuch aller Legierungen. XII, 493 Seiten. Mit über 800 Abbildungen im Text und auf 80 Texttafeln. (Leipzig: Otto Spamer Verlag 1937.) Geh. 52.— RM., geb. 55.— RM.

KREMANN, ROBERT: Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. Unter Mitarbeit von MAX PESTEMER. XVI, 225 Seiten. Mit 30 Abbildungen. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1937.) Geh. 16.— RM., geb. 18.— RM.

LUDWIG, KURT: Reduktions-Tabelle für Heizwert und Volumen von Gasen. 4. verbesserte Auflage. 16 Seiten. (München und Berlin: Verlag von R. Oldenbourg 1937.) Geh. 1.30 RM.

NYROP, J. E.: The catalytic action of surfaces. 101 Seiten. (London: Williams u. Norgate Ltd. Kopenhagen: Lewin & Munksgaard 1937.) Geh. 10.— dän. Kr.

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Nr. 242: Humphry Davy (1815 bis 1817): Über die Sicherheitslampe zur Verhütung von Explosionen in Gruben, gasbeleuchteten Häusern, Spritlagern oder Schiffsräumen und dergleichen. Mit einigen Untersuchungen über die Flamme. Aus dem Englischen übersetzt von Klaus Clusius. 62 Seiten. Mit 2 Ausschlagtafeln. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937.) Kart. 3.60 RM.

Safety in Mines Research Board. Paper No. 97: Mayne, J. E. O.: The effect of fibre cores on internal corrosion in colliery winding ropes. 38 Seiten. (London: His Majesty's Stationery Office 1937.) 1 s od. net.

Scheffer, Fritz: Agrikulturchemie. Teil A: Boden. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Neue Folge, Heft 35.) 113 Seiten. Mit 8 Abbildungen und 28 Tabellen. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1937.) Geh. 6.80 RM.

Sidgwick, N. V.: The organic chemistry of Nitrogen. Durchgesehen und neu bearbeitet von T. W. J. Taylor und W. Baker. XIX, 590 Seiten. (Oxford: Clarendon Press 1937.) Geb. 25 s net.

Strebinger, R.: Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. Teil I: Gewichtsanalyse, Elektroanalyse, Gasanalyse. 2. Auflage. VII und 100 Seiten. Mit 33 Abbildungen. Geh. 2.80 RM.
Teil II: Maßanalyse, Elementaranalyse, Colorimetrie. VI und 90 Seiten. Mit 35 Abbildungen. (Leipzig und Wien: Franz Deuticke 1937.) Geh. 2.80 RM.

Ubbelohde, L.: Zur Viscosimetrie. Mit einem Anhang: Internationale Tabellen für Viscosimeter. 2. verbesserte Auflage. 41 Seiten. (Leipzig: S. Hirzel 1936.) Geb. 7.50 RM.

Westphal, Wilhelm: Physik. Ein Lehrbuch. 4. Auflage. VII, 625 Seiten. Mit 619 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer 1937.) Geb. 19.80 RM.

Wohryzek, Oskar: Die aktivierten Entfärbungskohlen. Ein Wegweiser für die Praxis. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Neue Folge, Heft 36.) 99 Seiten. Mit 5 Abbildungen und 13 Tabellen. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1937.) Geh. 7.30 RM.

Zur Entwicklung der Chemie der hochpolymeren Kunststoffe, Kautschuk, Anstrichmittel, Cellulosederivate. 214 Seiten. Mit 2 Tafeln, 56 Tabellen und 48 Abbildungen. (Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1937.) Kart. 2.80 RM.

Autorenregister von Band 179.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 37. 1200.